ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

BAND 131

MIT 70 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1928
PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 131.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im November 1927.

Bücherschau.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im Januar 1928.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben im Januar 1928.

Untersuchungen an tiefschmelzenden Salzen.

II. Die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Pikrate.

Von

P. Walden, H. Ulich und E. J. Birr.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 9. 27).

1. Apparatur und Messverfahren.

In Fortsetzung der von uns begonnenen Experimentalarbeit[1]) über geschmolzene Salze untersuchten wir die Leitfähigkeit geschmolzener Pikrate.

Zur Widerstandsbestimmung wurde die Methode von Kohlrausch mit den von Ulich[2]) angegebenen Verbesserungen angewendet, die bei Leitfähigkeitsmessungen in Lösungen[3]) gute Resultate gegeben hatte. Die Abänderungen gegenüber den früher gegebenen Beschreibungen bestanden nur in Vereinfachungen durch Anwendung der neuen von der Rundfunktechnik zur Verfügung gestellten Mittel. Als Stromquelle im Anodenkreis diente eine 100 Volt Akkumulatorenbatterie, als Elektronenröhren wurden Telefunkenröhren RE 75 und RE 84 verwandt. Drei Transformatoren, System Körting, konnten wahlweise eingeschaltet werden, und zwar wurde bei Widerständen bis zu 1000 Ω ein Transformator 1 : 1·66, bis 10000 Ω 1 : 3·5 und bei höheren Widerständen ein Transformator 1 : 9 bevorzugt. Es gelang so, alle vorkommenden Widerstände, die fast ohne Ausnahme zwischen 20000 und 2000000 Ω lagen, sicher zu messen, ohne damit die Grenzen der Leistungsfähigkeit der Apparatur erreicht zu haben. Zur Unschädlichmachung der in den Brückenzweigen auftretenden Kapazitäten dienten zwei Drehkondensatoren von 200 und 500 cm mit Feineinstellung und mehrere Blockkondensatoren von 1000 und 2000 cm, die wahlweise in die betreffenden Brückenzweige eingeschaltet werden konnten. Der 1 m lange

[1]) Vgl. die erste Veröffentlichung dieser Serie, Zeitschr. f. physik. Chemie (Cohen-Festband), 495 (1927); im folgenden mit (I) zitiert.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 377 (1925).

[3]) P. Walden, H. Ulich und G. Busch, Zeitschr. f. physik. Chemie **123**, 429 (1926).

gestreckte Brückendraht bestand aus Platin-Iridium, die Ablesung des V2A-Stahl-Schleifkontakts war auf $^1/_{10}$ mm möglich. Es gelang, durch Zuschalten der Kondensatoren das Minimum stets auf $^1/_{10}$ mm scharf einzustellen. Lag das Minimum in der Nähe der Brückenmitte, so wurde durch Kommutieren von Leitfähigkeitsgefäss und Widerstand die wahre Brückenmitte ermittelt und die Einstellwerte auf 500·0 als Brückenmitte umgerechnet. Lag das Minimum mehr als 3 cm von der Brückenmitte entfernt, so wurde — unter Berücksichtigung der Brückeneichkurve — aus zwei mit verschiedenen Widerständen gemessenen Leitfähigkeitswerten das Mittel genommen, wobei die beobachteten Abweichungen selten 1 ‰ überschritten.

Als Vergleichswiderstände wurden Rheostaten von zusammen 301000 Ω verwandt, die mit von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichten Normalwiderständen verglichen wurden.

Leitgefäss: Als Leitgefässe für geschmolzene Salze kommen im allgemeinen nur Gefässe mit hohen Zellkonstanten in Frage, da sonst die Korrekturen, die durch den Widerstand der Zuleitungen bedingt sind, prozentual bei dem geringen elektrolytischen Widerstand der Schmelze sehr ins Gewicht fallen können und eine erhebliche Unsicherheit der erhaltenen Resultate bedingen. Vor allem aber sind bei niedrigen Zellkonstanten (und den damit verknüpften hohen Stromstärken) Störungen durch Polarisation zu befürchten, was schon vor längerer Zeit R. Lorenz und Kalmus eindringlich dargelegt hatten und neuerdings Biltz und Klemm[1]) bestätigen konnten.

Wir mussten bei der Konstruktion des Leitfähigkeitsgefässes auch darauf achten, bei den Messungen wegen der Explosionsgefahr und der Kostspieligkeit der Substanzen Mengen von 2 bis 3 g nicht zu überschreiten. Aus allen diesen Gründen kam für uns nur ein Kapillargefäss in Frage, wie es zuerst bei den Widerstandsbestimmungen an Schmelzen von Lorenz und Kalmus, später von Aten[2]), Lorenz und Höchberg[3]) und anderen Autoren Verwendung gefunden hat. Es war hierbei für uns von grösstem Vorteil, dass die Messmethode uns

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 318 (1924). Die dankenswerten systematischen Untersuchungen dieser Autoren beweisen, wie sehr bei vielen früheren Messungen an geschmolzenen Salzen die von Kohlrausch genau festgestellten Grundregeln der Leitfähigkeitmesstechnik ausser acht gelassen worden sind. Lorenz und Kalmus' (Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 18 ff. (1907) vorbildliche Untersuchungen sind inzwischen leider oft übersehen worden, zum Schaden der Genauigkeit der Messergebnisse und zum Nachteil der betreffenden Forscher.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 1 (1912).

[3]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **94**, 305 (1926).

genaue Bestimmung von Widerständen erlaubte, die sehr viel höher sind, als die früher bei solchen Untersuchungen zugänglichen.

Das Gefäss, dessen äussere Gestalt aus Fig. 1 ersichtlich ist, wurde aus Jenaer Geräteglas 20 hergestellt. Die Kapillare hatte eine Länge von etwa 8 cm und einen inneren Durchmesser von etwa 1 mm. Die platinierten Platinelektroden, aus etwa 1·5 mm dickem Platindraht gehämmert, hatten eine Oberfläche von etwa je 40 mm². An die Platindrähte waren ausserhalb des Gefässes starke Kupferdrähte angeschweisst, die in angeschmolzenen Glasröhren aus dem Bade herausgeführt wurden. Während der Messungen fanden zwei Gefässe Verwendung, deren Zell-

Fig. 1. Messgefäss. ½ natürl. Grösse.

konstante unter Zugrundelegung von Kohlrauschs Leitfähigkeitswerten für Kaliumchloridlösungen für 18° C durch wiederholte Bestimmungen zu 895·02 und 1026·60 ermittelt wurden. Die Änderung der Zellkonstante mit der Temperatur unter Berücksichtigung der Ausdehnungskoeffizienten des Jenaer Geräteglases 20[1]) berechnete sich bei 210° zu 1‰. Sie wurde nur bei Messungen oberhalb 130° in Rechnung gesetzt, da sie

[1]) Volumausdehnungskoeffizient für Jenaer Geräteglas 20 $3k = 0{\cdot}0_4145$ nach freundlicher Mitteilung der Firma Schott und Gen. Bei unserer Gefässform ist die Widerstandskapazität $C =$ Länge l : Querschnitt q der Glaskapillare, also

$$\frac{1}{C}\frac{dC}{dt} = \frac{1}{l}\frac{dl}{dt} - \frac{1}{q}\frac{dq}{dt} = k - 2k = -k = -0{\cdot}0_548.$$

von hier ab grösser als 0·5 ‰ wurde. Eine Korrektur für das Leitvermögen des Glases brauchte nicht berücksichtigt zu werden.

Messungen: Zur Messung wurde der eine Schenkel des Gefässes mit etwa 2 bis 3 g Salz beschickt, im Paraffinbade bis auf Schmelztemperatur erhitzt, worauf das geschmolzene Salz blasenfrei Kapillare und Elektrodenraum bis zu der in der Fig. 1 angedeuteten Höhe erfüllte. Während der Messungen waren die Ausgänge beider Schenkel mit Phosphorpentoxydrohren versehen, um ein Eindringen feuchter Luft zu verhindern. Nach beendeter Messung wurde das geschmolzene Salz ausgegossen, der Rest mit Alkohol herausgelöst, mit Leitfähigkeitswasser mehrmals nachgespült und dann im Trockenschrank unter Durchsaugen von wasser- und staubfreier Luft getrocknet.

In allen Fällen wurden Messungen bei auf- und absteigender Temperatur ausgeführt, ohne dass Abweichungen zwischen den Messungen, die über 1 bis 2 ‰ hinausgingen, zu bemerken waren. In vielen Fällen wurden Messungen an verschieden hergestellten bzw. kristallisierten Präparaten ausgeführt. In Tabelle 21 geben wir am Tetrapropylammoniumpikrat zwei Messreihen an verschiedenen Präparaten bei auf- und absteigenden Temperaturen wieder.

Die messtechnische Genauigkeit der erhaltenen Zahlen beläuft sich auf 1 bis 2 ‰. Die chemische Definiertheit der verwendeten Präparate ist bei ihrer guten Kristallisierbarkeit und chemischen Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und verunreinigte Luft und ihrer geringen Neigung zur Solvatation sowie in Anbetracht der Sorgfalt, die auf ihre Herstellung verwandt wurde [hierüber ist alles Nötige in (I) gesagt], sicherlich eine sehr gute. Die Messgenauigkeit ist wohl etwas verringert bei den Temperaturen, bei denen Zersetzungserscheinungen bemerkbar wurden, also bei den jeweils erreichten höchsten Temperaturen, die bei den quaternären Salzen bei 200 bis 220°, bei den übrigen zwischen 150 und 200° liegen. Über die Zersetzungserscheinungen siehe (I) „Temperaturgrenzen der Messung“.

Wegen Temperaturbestimmung und Heizbad verweisen wir auf (I).

2. Die Messresultate.

In den folgenden Tabellen haben wir die erhaltenen Resultate zusammengestellt. Die untersuchten Salze sind die gleichen und gleich numeriert wie in (I), so dass wegen Herstellung und Eigenschaften der Salze auf (I) verwiesen werden kann. Unter t ist die Messtemperatur in °C angegeben und unter $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit. c bedeutet die Konzentration in Molen pro Liter. Sie ist entweder aus den in

den Tabellen von (I) gegebenen spezifischen Volumen berechnet, oder, soweit keine Messungen für die betreffende Temperatur vorlagen, aus den dort gegebenen Gleichungen für die spezifischen Volume $\varphi_t = \varphi_0 (1 + \alpha t)$ extrapoliert. Unter Λ sind die molaren Leitfähigkeiten $\Lambda = \frac{K}{c} \cdot 10^3$ verzeichnet. Bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes beziehen sich die angegebenen Leitfähigkeitswerte stets auf die unterkühlte Salzschmelze. Messungen an der erstarrten Salzschmelze wurden in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt, da die erhaltenen Resultate infolge des Loslösens des erstarrten Salzes von den Elektroden nicht reproduzierbar waren.

a) Pikrate von primären Aminen.

Tabelle 1. Äthylammoniumpikrat, Smp. 169·8°.

$t°$	$\varkappa$	c	Λ
170	0·01228	4·918	2·497
175	0·01348	4·906	2·748
180	0·01474	4·894	3·014

Tabelle 2. Propylammoniumpikrat, Smp. 144°.

$t°$	$\varkappa$	c	Λ
130	0·003304	4·704	0·7023
135	0·003927	4·692	0·8370
140	0·004613	4·680	0·9856
145	0·005326	4·669	1·141
150	0·006106	4·658	1·311
155	0·006953	4·646	1·496
160	0·007833	4·634	1·690

Tabelle 3. n-Butylammoniumpikrat, Smp. 150·3°.

$t°$	$\varkappa$	c	Λ
140	0·003820	4·332	0·8818
150	0·005029	4·310	1·163

Tabelle 4. Isobutylammoniumpikrat, Smp. 150·3°.

$t°$	$\varkappa$	c	Λ
140	0·00365	4·361	0·837
150	0·00482	4·337	1·109

Tabelle 5. n-Amylammoniumpikrat, Smp. 143·5°.

$t°$	$\varkappa$	c	Λ
125	0·001860	4·025	0·4619
130	0·002290	4·015	0·5705
135	0·002745	4·004	0·6855
140	0·003196	3·994	0·8002
145	0·003643	3·984	0·9147
150	0·004252	3·974	1·070

Tabelle 6. Isoamylammoniumpikrat, Smp. 132·8°.

$t°$	$\varkappa$	c	Λ
130	0·001826	4·056	0·4502
135	0·002180	4·041	0·5394
140	0·002583	4·027	0·6415
145	0·003040	4·012	0·7573
150	0·003558	3·999	0·8876

Tabelle 7. n-Heptylammoniumpikrat, Smp. 124·2°.

$t°$	$\varkappa$	c	Λ
115	0·000911	3·551	0·2565
120	0·001112	3·541	0·3139
125	0·001335	3·532	0·3780
130	0·001606	3·523	0·4558
135	0·001902	3·513	0·5414
140	0·002228	3·504	0·6351
145	0·002593	3·494	0·7422
150	0·003010	3·485	0·8636

b) Pikrate von sekundären Aminen.

Tabelle 8. Dimethylammoniumpikrat, Smp. 160 bis 161°.

t^0	$\varkappa$	c	Λ
155	0·02032	5·010	4·055
160	0·02204	4·998	4·410
165	0·02375	4·985	4·763
170	0·02555	4·973	5·139

Tabelle 9. Methyläthylammoniumpikrat, Smp. 96·8°.

t^0	$\varkappa$	c	Λ
90	0·002898	4·796	0·6042
100	0·004388	4·772	0·9196
110	0·005981	4·748	1·260
120	0·007866	4·725	1·665
130	0·01006	4·701	2·139
140	0·01269	4·677	2·713
150	0·01563	4·653	3·358
160	0·01876	4·630	4·052
170	0·02217	4·607	4·814

Tabelle 10. Diäthylammoniumpikrat, Smp. 70·2°.

t^0	$\varkappa$	c	Λ
75	0·001621	4·401	0·3683
80	0·001943	4·387	0·4428
90	0·002826	4·363	0·6474
100	0·003987	4·339	0·9189
110	0·005388	4·314	1·248
120	0·006987	4·290	1·629
130	0·008818	4·266	2·066
140	0·01085	4·242	2·558
150	0·01315	4·219	3·117
160	0·01565	4·197	3·728
170	0·01832	4·174	4·389
180	0·02138	4·151	5·152
190	0·02468	4·128	5·977

Tabelle 11. Dipropylammoniumpikrat, Smp. 98·6°.

t^0	$\varkappa$	c	Λ
100	0·002540	3·778	0·6723
110	0·003454	3·756	0·9196
120	0·004515	3·735	1·209
130	0·005793	3·714	1·560
140	0·007356	3·693	1·992
150	0·009122	3·672	2·484
160	0·01106	3·653	3·028
170	0·01314	3·632	3·618
180	0·01547	3·612	4·283
190	0·01795	3·592	4·997

Tabelle 12. Diisoamylammoniumpikrat, Smp. 94·5°.

t^0	$\varkappa$	c	Λ
95	0·0007433	2·985	0·2490
100	0·0009170	2·976	0·3082
110	0·001310	2·956	0·4432
120	0·001793	2·936	0·6108
130	0·002419	2·917	0·8292
140	0·003144	2·897	1·085
150	0·003999	2·878	1·390
160	0·004954	2·860	1·732
170	0·006047	2·841	2·128
180	0·007281	2·823	2·579
190	0·008738	2·805	3·116

c) Pikrate von tertiären Aminen.

Tabelle 13. Triäthylammoniumpikrat, Smp. 174·5°.

t^0	$\varkappa$	c	Λ
170	0·01024	3·673	2·788
175	0·01125	3·663	3·071
180	0·01238	3·654	3·388
185	0·01358	3·643	3·727
190	0·01494	3·634	4·111
195	0·01615	3·623	4·457

Tabelle 14. Tripropylammoniumpikrat, Smp. 114 bis 115°.

t^0	$\varkappa$	c	Λ
115	0·001563	3·128	0·4996
120	0·001820	3·119	0·5835
125	0·002105	3·109	0·6770
130	0·002412	3·098	0·7784
135	0·002793	3·089	0·9042
140	0·003221	3·080	1·046
145	0·003582	3·070	1·167
150	0·004137	3·061	1·352
155	0·004591	3·051	1·505
160	0·005187	3·041	1·706
165	0·005823	3·032	1·921

Tabelle 15. Triisoamylammoniumpikrat, Smp. 124·6°.

t^0	$\varkappa$	c	Λ
120	0·000457	2·321	0·197
125	0·000559	2·313	0·242
130	0·000673	2·305	0·292
135	0·000798	2·297	0·347
140	0·000934	2·289	0·408
145	0·001082	2·281	0·474
150	0·001242	2·273	0·546
155	0·001415	2·266	0·624
160	0·001615	2·258	0·716
165	0·001831	2·251	0·814
170	0·002069	2·243	0·923
175	0·002336	2·236	1·045
180	0·002628	2·228	1·180
185	0·002950	2·220	1·328

d) Pikrate von quaternären Ammoniumbasen.

Tabelle 16. Dimethyldipropylammoniumpikrat, Smp. 93°.

t^0	$\varkappa$	c	Λ
100	0·005477	3·388	1·617
110	0·007302	3·368	2·168
120	0·009442	3·348	2·820
130	0·01180	3·330	3·544
140	0·01452	3·311	4·386
150	0·01765	3·293	5·360
160	0·02110	3·274	6·445
170	0·02460	3·253	7·556
180	0·02817	3·238	8·702
190	0·03209	3·220	9·968
200	0·03610	3·203	11·27

Tabelle 17. Triäthylpropylammoniumpikrat, Smp. 144·2°.

t^0	$\varkappa$	c	Λ
142	0·01428	3·172	4·502
143	0·01452	3·170	4·581
144	0·01498	3·168	4·730
145	0·01516	3·166	4·785
150	0·01651	3·157	5·230
160	0·01987	3·139	6·330
170	0·02316	3·122	7·416
180	0·02646	3·103	8·527
190	0·03014	3·084	9·774
200	0·03393	3·067	11·06
210	0·03761	3·051	12·33

Tabelle 18. Diäthyldipropylammoniumpikrat, Smp. 79.8°.

t^0	$\varkappa$	c	Λ
80	0·002434	3·150	0·7377
90	0·003627	3·132	1·158
100	0·005237	3·115	1·681
110	0·007065	3·098	2·280
120	0·009118	3·081	2·960
130	0·01144	3·063	3·739
140	0·01418	3·046	4·654
150	0·01715	3·030	5·659
160	0·02035	3·014	6·753
170	0·02365	2·998	7·889
180	0·02706	2·982	9·111
190	0·03074	2·966	10·36
200	0·03446	2·949	11·69

Tabelle 19. Methyltripropylammoniumpikrat, Smp. 82·2°.

t^0	$\varkappa$	c	Λ
40	0·0001802	3·156	0·0572
50	0·0003128	3·137	0·0997
60	0·0006694	3·119	0·2146
70	0·001204	3·101	0·3884
80	0·002052	3·083	0·6656
90	0·003078	3·066	1·004
100	0·004497	3·049	1·475
110	0·006138	3·031	2·026
120	0·008015	3·014	2·660
130	0·01020	2·997	3·403
140	0·01280	2·980	4·297
150	0·01567	2·964	5·285
160	0·01879	2·947	6·377
170	0·02200	2·931	7·506
180	0·02539	2·916	8·708
190	0·02907	2·898	10·02
200	0·03288	2·870	11·40

Tabelle 20. Äthyltripropylammoniumpikrat, Smp. 107·2°.

t^0	$\varkappa$	c	Λ
90	0·003042	2·932	1·036
95	0·003667	2·924	1·252
100	0·004398	2·916	1·507
102	0·004691	2·913	1·609
104	0·004986	2·910	1·711
106	0·005302	2·908	1·825
108	0·005619	2·905	1·937
110	0·005917	2·903	2·039
120	0·007782	2·884	2·698
130	0·009832	2·866	3·430
140	0·01231	2·850	4·318
150	0·01511	2·834	5·331
160	0·01813	2·818	6·434
170	0·02117	2·802	7·556
180	0·02449	2·786	8·790
190	0·02787	2·770	10·06
200	0·03153	2·754	11·45

Tabelle 21[1]. Tetrapropylammoniumpikrat, Smp. 119·6°.

t^0	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa_3$	$\varkappa_{mittel}$	c	Λ
120	0·007065	—	—	0·007065	2·743	2·578
130	0·009031	0·009031	0·009030	0·009031	2·727	3·312
140	0·01143	—	—	0·01143	2·710	4·217
150	0·01400	0·01402	0·01402	0·01401	2·695	5·188
160	—	0·01668	0·01668	0·01668	2·680	6·224
170	0·01980	0·01979	0·01976	0·01978	2·664	7·425
180	—	0·02296	0·02298	0·02297	2·649	8·676
190	0·02607	0·02608	0·02608	0·02608	2·634	9·902
200	0·02944	—	0·02948	0·02946	2·619	11·25
210	—	—	0·03274	0·03274	2·605	12·57
220	—	—	0·03630	0·03630	2·591	14·01

Tabelle 22. Tetraisoamylammoniumpikrat, Smp. 87·0—87·2°.

t^0	$\varkappa$	c	Λ
80	0·0005811	2·005	0·2897
90	0·0008352	1·994	0·3650
100	0·001296	1·981	0·6540
110	0·001878	1·970	0·9532
120	0·002602	1·958	1·331
130	0·003456	1·946	1·776
140	0·004644	1·935	2·401
150	0·005962	1·923	3·099

[1]) In Tabelle 21 wurden die Messreihen $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ mit aus Wasser umkristallisiertem Salz ausgeführt, und zwar $\varkappa_1$ bei steigender und $\varkappa_2$ bei fallender Temperatur. Zur Messreihe $\varkappa_3$ wurde ein aus Essigester umkristallisiertes Salz benutzt. Die Messungen wurden bei steigender Temperatur vorgenommen.

Tabelle 22 (Fortsetzung).

t^0	$\varkappa$	c	Λ
160	0·007344	1·912	3·840
170	0·008942	1·901	4·703
180	0·01061	1·890	5·610
190	0·01240	1·879	6·594
200	0·01428	1·868	7·642
210	0·01636	1·858	8·794
220	0·01852	1·848	10·01

Fig. 2. Leitfähigkeit primärer und sekundärer Ammoniumpikrate.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 3 und 4. Leitfähigkeit tertiärer und quartärer Ammoniumpikrate.

In den Fig. 2, 3 und 4 sind die spezifischen Leitfähigkeiten der untersuchten Salze nach dem Substitutionsgrad des Kations geordnet in Abhängigkeit von der Temperatur in °C graphisch dargestellt. Der Pikratrest ist in den Figuren mit *Pi* bezeichnet.

3. Besprechung der Messergebnisse.

a) Interpolationsformeln.

Die gemessenen Leitfähigkeiten lassen sich durch die von Poincaré[1]) benutzte Formel $\Lambda = e^{\alpha + \beta t + \gamma t^2}$ oder eine quadratische Funktion

$$\Lambda = a + bt + ct^2 \tag{1}$$

wiedergeben. Beide Formeln genügen aber nur in erster Annäherung; es bleiben systematische Abweichungen der Messwerte übrig, die nicht auf Messfehlern beruhen. Gleichung (1) lässt sich auch in die etwas übersichtlichere Form bringen

$$\Lambda = B + A(t - \Theta)^2. \tag{2}$$

Es zeigte sich nun, dass man im Gebiet der höheren Temperaturen einen ebenso guten Anschluss an die Messresultate erzielt, wenn man in (2) $B = O$ setzt, also die nur zwei empirische Konstanten enthaltende Formel

$$\Lambda = A(t - \Theta)^2 \tag{3}$$

benutzt. Das ist die Gleichung einer Parabel mit dem Scheitelpunkt bei $t = \Theta$; bei dieser „charakteristischen Temperatur" wäre $\Lambda = O$, wenn die Formel noch bei so tiefen Temperaturen gelten würde. Tabelle 23 enthält die Konstanten der Formel (3) für alle Salze, die über ein grösseres Temperaturintervall untersucht wurden. In der 2. Spalte ist der „Geltungsbereich" der Formel angegeben, d. i. das Temperaturgebiet, in dem die Formel die Resultate in erster Annäherung, also auf etwa 1%, wiedergibt.

Man erkennt, dass die Θ in den einzelnen Gruppen nicht sehr variieren; für die quaternären Salze sind auch die A nahezu konstant. Für gleiche „reduzierte Temperaturen" $t - \Theta$ würden sich also für alle quaternären Salze in ziemlich engen Grenzen übereinstimmende Λ ergeben[2]); dagegen liegen die Λ aller übrigen Salze für gleiche $t - \Theta$ erheblich tiefer als die der quaternären, da sie durchweg kleinere A haben.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [6], **21**, 289 (1890).

[2]) Für $t - \Theta = \text{const}$ ist $\Lambda \sim A$.

Tabelle 23.

Salz	Messbereich Geltungsbereich	Θ	$A \cdot 10^4$
$(C_3H_7)NH_3Pi$	130—160 130—160	75·6	2·37
$(nC_5H_{11})NH_3Pi$ . . .	125—150 125—150	75·5	1·91$_5$
(iso $C_5H_{11})NH_3Pi$ . .	130—150 130—150	80·8	1·83$_5$
$(C_7H_{15})NH_3Pi$	115—150 125—150	75·0	1·51
$(CH_3)_2NH_2Pi$	155—170 155—170	33·6	2·76
$(CH_3)(C_2H_5)NH_2Pi$.	90—170 110—170	46·5	3·14
$(C_2H_5)_2NH_2Pi$	75—190 100—180	42·1	2·68
$(C_3H_7)_2NH_2Pi$	100—190 130—190	54·0	2·70
iso $(C_5H_{11})_2NH_2Pi$ . .	95—190 120—180	63·7	1·88$_5$
$(C_2H_5)_3NHPi$	170—195 170—195	77·1	3·21
$(C_3H_7)_3NHPi$	115—165 130—165	67·2	1·97
(iso $C_5H_{11})_3NHPi$ . .	120—185 140—175	83·1	1·22
$(CH_3)_2(C_3H_7)_2NPi$ . .	100—200 110—200	40·7	4·48
$(C_2H_5)_3(C_3H_7)NPi$ . .	142—210 160—210	34·0	4·04
$(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2NPi$.	80—200 80—190	40·4	4·66
$(CH_3)(C_3H_7)_3NPi$ . .	40—200 110—200	45·3	4·80
$(C_2H_5)(C_3H_7)_3NPi$ . .	90—200 110—200	44·9	4·80
$(C_3H_7)_4NPi$	120—220 140—200	44·7	4·70
iso $(C_5H_{11})_4NPi$ . . .	80—220 120—220	63·1	4·08

Der Befund, dass bei fortbestehender Gültigkeit der Interpolationsformel (3) die Leitfähigkeit der Salze bei (für einzelne Gruppen) ziem-

lich konstanten Temperaturen Null werden würde, erinnert an den alten Befund von Kohlrausch[1]) an wässerigen Lösungen, wonach diese bei rund — 39° sämtlich die Leitfähigkeit Null ergeben müssten, wenn die bei höherer Temperatur zu beobachtende Temperaturabhängigkeit erhalten bliebe. Bei nahe benachbarter Temperatur (—34°) sollte auch die Fluidität Null werden. Es ist nun sehr auffallend, dass auch bei unseren Salzen die Fluiditäten, die, wie wir in der folgenden Arbeit sehen werden, ebenfalls durch Formel (3) darstellbar sind, charakteristische Temperaturen ϑ haben, die nicht weit von den Θ liegen. Ausserdem besteht ein gewisser Parallelismus zu den Schmelzpunkten. Folgende Zusammenstellung gibt im Mittel für die vier Gruppen die Schmelzpunkte Smp., die Θ und ϑ:

	Smp.	Θ	ϑ
Primäre Ammoniumpikrate	136	76·6	83·7
Sekundäre „	104	48·0	59·6
Tertiäre „	138	75·8	52·1
Quaternäre „	102	44·7	49·0

Auf die Beziehungen, die bei unseren Schmelzelektrolyten zwischen Leitfähigkeit und Fluidität bestehen, werden wir in einer späteren Veröffentlichung noch zurückkommen.

b) Einfluss der Konstitution auf die Leitfähigkeit.

Um die in den Tabellen 1 bis 22 niedergelegten Messergebnisse besser vergleichen zu können, haben wir in Tabelle 24 die spezifischen Leitfähigkeiten bei 150° und die Molarleitfähigkeiten bei 100, 150 und 200° zusammengestellt. Unter Z sind die Anzahl der CH_2-Gruppen des Kations wiedergegeben.

Die Λ-Werte bei 150° sind auch in Fig. 5 eingetragen, und zwar gegen die Z-Werte. Die Abhängigkeit von der Molekülgrösse sowohl (gleicher Typus, wachsendes Z) als auch vom Substitutionsgrad (gleiches Z, Variation des Substitutionsgrades) wird so am augenfälligsten. Die Salze gleichen Substitutionsgrades sind in der Figur durch Kurvenzüge verbunden.

Was zunächst die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Molekulargrösse anlangt, so geht aus Tabelle 24 und Fig. 5 hervor, dass bei den mono-, di- und trisubstituierten Ammoniumpikraten die Λ sowohl

[1]) Siehe z. B. Walden, „Leitvermögen" I, S. 102.

Tabelle 24.

Bezeichnung	Z	Λ_{100}	Λ_{150}	Λ_{200}	$\varkappa_{150}$
$(C_2H_5)NH_3Pi$	2	—	(2·499) [1]	—	(0·01228) [1]
$(C_3H_7)NH_3Pi$	3	—	1·311	—	0·006106
$(nC_4H_9)NH_3Pi$ . . .	4	—	1·163	—	0·005029
(iso $C_4H_9)NH_3Pi$ . .	4	—	1·109	—	0·00482
$(nC_5H_{11})NH_3Pi$ . . .	5	—	1·070	—	0·004252
(iso $C_5H_{11})NH_3Pi$ . .	5	—	0·8876	—	0·003558
$(nC_7H_{15})NH_3Pi$ . . .	7	—	0·8636	—	0·003010
$(CH_3)_2NH_2Pi$	2	—	3·75 [2]	—	0·019 [2]
$(CH_3)(C_2H_5)NH_2Pi$.	3	0·9196	3·358	—	0·01563
$(C_2H_5)_2NH_2Pi$	4	0·9189	3·117	6·78 [2]	0·01315
$(C_3H_7)_2NH_2Pi$	6	0·6723	2·484	5·75 [2]	0·009122
(iso $C_5H_{11})_2NH_2Pi$.	10	0·3082	1·390	3·51 [2]	0·003999
$(C_2H_5)_3NHPi$	6	—	(2·788) [1]	4·85 [2]	(0·01024) [1]
$(C_3H_7)_3NHPi$	9	—	1·352	—	0·004137
(iso $C_5H_{11})_3NHPi$ . .	15	—	0·546	—	0·001242
$(CH_3)_2(C_3H_7)_2NPi$.	8	1·617	5·360	11·27	0·01765
$(C_2H_5)_3(C_3H_7)NPi$.	9	—	5·230	11·06	0·01651
$(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2NPi$.	10	1·681	5·659	11·69	0·01715
$(CH_3)(C_3H_7)_3NPi$ . .	10	1·475	5·285	11·40	0·01567
$(C_2H_5)(C_3H_7)_3NPi$.	11	1·507	5·331	11·45	0·01511
$(C_3H_7)_4NPi$	12	—	5·188	11·25	0·01398
(iso $C_5H_{11})_4NPi$ . . .	20	0·6540	3·099	7·642	0·005962

wie die $\varkappa$ mit steigender Molekulargrösse regelmässig abfallen, doch verlangsamt sich der Abfall mit zunehmendem Molgewicht. Bei den primären Salzen verlangsamt sich der Abfall von Λ pro hinzukommende CH_2-Gruppe auch relativ: von 21% bis auf 7%, wenn Z von 2 auf 7 wächst. Dagegen bleibt bei den sekundären und tertiären Salzen der relative Abfall von Λ pro CH_2-Gruppe mit 10% praktisch konstant. Bei den quaternären Salzen sehen wir, dass von $Z = 8$ bis $Z = 12$ die Λ praktisch konstant bleiben. Dagegen ist der Abfall von hier zum $N(C_5H_{11})_4$-Pikrat hin mit $\Delta\Lambda = 0.26$ (etwa 5%) pro CH_2-Gruppe genau dem mittleren Abfall in der Gruppe sekundärer Salze gleich. — An den $\varkappa$-Werten beobachten wir auch bei den quaternären Salzen einen ziemlich regelmässigen Abfall.

[1] 170° C. Extrapoliert auf 150° folgt etwa für
$(C_2H_5)NH_3Pi$ $\Lambda_{150} = 1·67$, $\varkappa_{150} = 0·0080$,
$(C_2H_5)_3NHPi$ $\Lambda_{150} = 1·88$, $\varkappa_{150} = 0·0070$.

[2] Fxtrapoliert mittels Interpolationsformeln, Tabelle 23.

Sehr auffallend ist der Einfluss des Substitutionsgrades auf die Leitfähigkeit. Ammoniumpikrate mit 8 bis 10 CH_2-Gruppen z. B. würden (Fig. 5) monosubstituiert Λ-Werte bei 0·8 haben; als sekundären Salzen kommen ihnen Λ zwischen 1·4 und 1·9 zu, als tertiären 1·2 bis 1.5, als quaternären 5·2 bis 5·7. Die Λ verhalten sich also für gleich grosse Salze mit von 1 bis 4 wachsendem Substitutionsgrad etwa wie

$$1 : 2 : 1{\cdot}7 : 7.$$

Durch diese ausserordentlichen Unterschiede wird der Einfluss der Molekül- und Ionengrösse weitgehend überdeckt. So hat das quaternäre

Fig. 5. Leitfähigkeiten bei 150° in Abhängigkeit vom Molekulargewicht. (Z = Anzahl der CH_2-Gruppen im Kation.)

$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat mit dem Molgewicht 526 bei 150° ungefähr die gleiche Leitfähigkeit wie das binäre $(C_2H_5)_2NPi$ (M.-G. 302) und eine um über 50% höhere als die leichtesten untersuchten tertiären und primären Salze mit den Molgewichten 330 und 274.

An den älteren Messungen Waldens an tiefschmelzenden Salzen[1]) lässt sich die gleiche Gesetzmässigkeit nachweisen: Bei 100° wurde

[1]) Bull. Acad. Pétersbourg [6], 8, 405 (1914).

gefunden für $(C_2H_5)NH_3 . NO_3$ $\Lambda = 9{\cdot}02$, für $(CH_3)_2NH_2 . NO_3$ $\Lambda = 22{\cdot}20$ also auch hier ungefähr das Verhältnis 1 : 2.

Halten wir im Gebiet der Lösungen Umschau nach analogen Verhältnissen, so finden wir, dass auch auf die Grenzleitfähigkeiten der Substitutionsgrad nicht ohne Einfluss ist, wie folgende Zusammenstellung zeigen möge:

Kation	$(CH_3)_2NH_2$	$(C_2H_5)NH_3$	$(C_3H_7)_2NH_2$	$(C_2H_5)_3NH$	$(C_3H_7)_3NH$	$(C_2H_5)_3(C_3H_7)N$
Λ des Pikrats im Schmelzfluss b. 170 bzw. 150°	5·139	2·499	3·618	2·788	1·352	5·230
Λ_∞ des Chlorids in Wasser b. 25° [1]	128·5	124·5	107·6	110·0	102·2	106·6

$(C_2H_5)NH_3$-Nitrat im Schmelzfluss bei 100°: $\Lambda = 9{\cdot}02$;
$(C_2H_5)NH_3$-Chlorid in Wasser bei 25°: $\Lambda_\infty = 124{\cdot}5$ [1]).
$(CH_3)_2NH_2$-Nitrat im Schmelzfluss bei 100°: $\Lambda = 22{\cdot}20$;
$(CH_3)_2NH_2$-Chlorid in Wasser bei 25°: $\Lambda_\infty = 128{\cdot}5$ [1]).

	Λ im Schmelzfluss, 150°	Λ_∞ in Wasser 18° [2])	Λ_∞ in Aceton 25° [3])	Λ_∞ in Äthylalkohol (Chloride) 25° [4])	Λ_∞ in Methylalkohol (Chloride) 25° [4])
$(C_4H_9)NH_3$-Pikrat	1·163	56·93	176·6	42·3	98·8
$(C_2H_5)_2NH_2$ „	3·117	57·45	175·6	47·1	108·3

Wir sehen an diesen Zahlen, dass die Aufeinanderfolge der Λ_∞-Werte isomerer Salze zwar in der Regel die gleiche ist, wie die ihrer Λ-Werte im Schmelzfluss (sechs Bestätigungen, zwei Ausnahmen), dass aber der Einfluss des Substitutionsgrades auf die Grenzleitfähigkeiten ein unvergleichlich viel geringerer ist, als auf die Leitfähigkeit im Schmelzfluss.

Dass ein Vergleich mit den Leitfähigkeiten in konzentrierteren Lösungen vieler nichtwässeriger Lösungsmittel viel weitergehende Analogien erkennen lässt, soll in einer späteren Mitteilung (IV) gezeigt werden.

---

[1]) Extrapoliert nach Messungen von Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 288 (1894).
[2]) Dissertation Birr, Rostock 1927.
[3]) Walden, Ulich und Busch, Zeitschr. f. physik. Chemie **123**, 429 (1926).
[4]) Walden, Ulich und Laun, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 275 (1925).

Der Einfluss der Ionen**grösse** auf die Grenzleitfähigkeit bzw. Ionenbeweglichkeit ist hauptsächlich dank den Untersuchungen von Bredig und Lorenz gerade für alkylierte Ammoniumionen in wässeriger Lösung ein wohlbekannter[1]). Die Beweglichkeit dieser Ionen sinkt mit steigender Zahl der CH_2-Gruppen stetig, und zwar beträgt der Abfall pro CH_2-Gruppe beispielsweise für $Z = 3$ etwa 10%, für $Z = 12$ etwa 5%. Für die Pikrate der betreffenden Ammoniumbasen würde demnach der Abfall in Λ_∞ 6·4 bzw. 2·3% pro CH_2-Gruppe betragen. Der Λ_∞-Abfall von $N(C_3H_7)_4$- zu $N(C_5H_{11})_4$-Pikrat beträgt in allen bisher untersuchten Lösungsmitteln 13·1% der Leitfähigkeit des $N(C_3H_7)_4$-Pikrats; im Schmelzfluss aber bei 120° 48·3%, bei 150° 40·3%, bei 220° 28·6%. Wir sehen also auch hier, dass der Effekt im Schmelzfluss ausgeprägter, aber doch von ähnlicher Grössenordnung ist.

Hingewiesen sei noch aut die Unterschiede in den Leitfähigkeiten zwischen *n*- und iso-Verbindungen, die wir in Tabelle 25 für 150° zusammenstellten, unter Beifügung zweier von Schall (loc. cit.) bei 70° untersuchter isomerer Alkylchinoliniumtrijodide. In der 4. Spalte sind Λ_∞-Werte in Wasser danebengestellt (noch unveröffentlicht)[2]).

Tabelle 25.

Salz	$\varkappa$	Λ	Λ_∞ in Wasser 18°
$(n\text{-}C_4H_9)NH_3Pi$ . .	0·005029	1·163	56·93
$(\text{iso-}C_4H_9)NH_3Pi$.	0·00482	1·109	56·73
$(n\text{-}C_5H_{11})NH_3Pi$ . .	0·004252	1·070	—
$(\text{iso-}C_5H_{11})NH_3Pi$.	0·003558	0·8876	—
$C_9H_7N(n\text{-}C_4H_9)J_3$.	0·00658	—	—
$C_9H_7N(\text{iso-}C_4H_9)J_3$	0·00489	—	—

In allen Fällen zeichnen sich also die *n*-Verbindungen durch bessere Leitfähigkeit aus.

c) Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur.

Soweit Gleichung (3) die molekulare Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur wiedergibt, ist die Änderung von Λ mit t gegeben durch

$$\frac{d\Lambda}{dt} = 2A(t-\Theta) = \frac{2\Lambda}{t-\Theta} = 2\sqrt{A\cdot\Lambda}, \tag{4}$$

[1]) R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, 1924.
[2]) Vgl. Dissertation Birr, Rostock 1927.

und der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit durch

$$K_\Lambda = \frac{1}{\Lambda}\frac{d\Lambda}{dt} = \frac{2}{t-\Theta} = 2\sqrt{\frac{A}{\Lambda}}\,. \quad (5)$$

Bei gleichen „reduzierten Temperaturen" $t - \Theta$ haben also alle Salze gleiche Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit; betrachtet man ferner die Temperaturkoeffizienten, die zu gleichen Λ gehören, so verhalten sich diese einfach wie $\sqrt{A}$ und zeigen also alle Gesetzmässigkeiten, die diese Grössen aufweisen (siehe Tabelle 23). Die annähernde Gleichheit der Θ für die primären Salze (Mittel 76·7) sowie für die Mehrzahl der quaternären Salze (Mittel 41·7) bewirkt, dass die diesen beiden Gruppen angehörenden Salze je annähernd gleiche

Fig. 6. Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Molekulargewicht.

Temperaturkoeffizienten besitzen. Auch ausserhalb des Geltungsbereichs der Formel (3) treten keine Änderungen dieser Gesetzmässigkeiten ein, wie man an der Hand der Messwerte durch Bildung der Differenzenquotienten $\frac{\Delta\Lambda}{\Delta t}$ nachweisen kann.

Um die Unterschiede, die hinsichtlich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit zwischen den einzelnen Gruppen bestehen, deutlich zu machen, geben wir in Fig. 6 die K_Λ-Werte bei $t = 150°$ als Funktion der Molekülgrösse (Z = Anzahl der C-Atome im Kation) wieder. Salze gleichen Substitutionsgrades sind durch Kurvenzüge verbunden.

Die von Kohlrausch an Lösungen entdeckte und von Biltz[1]) auf allen Arten von Stromleitern erweiterte fundamentale Gesetzmässigkeit,

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **133**, 306 (1924).

dass der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens bei allen Leitern weitgehend durch die Leitfähigkeit selbst bestimmt und zwar um so grösser ist, je kleiner die Leitfähigkeit, gilt auch für unsere Salze in bemerkenswerter Weise. Gleichung (5) lässt sie allerdings nicht sicher erkennen, da ja A von Salz zu Salz stark variiert. Wir haben jedoch in Fig. 7 die Temperaturkoeffizienten K_{Λ} aller Salze bei 150° eingetragen als Funktion der Leitfähigkeit Λ bei dieser selben Temperatur. Die Salze der verschiedenen Typen sind durch verschiedene Signaturen gekennzeichnet. Die quaternären Salze scheinen sich hier auf einer etwas anderen Kurve anzuordnen als die anderen.

Nach der von Biltz (loc. cit.) gegebenen Tabelle und Figur müsste sich für unsere Salze, die bei 150° $\varkappa$-Werte zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ und

Fig. 7. Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Leitvermögen selbst.

$2 \cdot 10^{-2}$ besitzen, $\frac{1}{\varkappa} \frac{d\varkappa}{dt}$ zwischen 0·02 und 0·04 bewegen. In Wirklichkeit liegen die Werte zwischen 0·018 und 0·027.

Während nach (4) bei den von uns gemessenen Salzen Λ mit der Temperatur beschleunigt wächst (bei höchsten Messtemperaturen wird der Anstieg jedoch allmählich fast geradlinig), ist bei den sonst zumeist untersuchten anorganischen Schmelzelektrolyten in der Regel entweder ein linearer oder ein verzögerter Anstieg (also gegen die t-Achse konkave Λ-Kurve) festgestellt worden.

Zusammenfassung.

1. Beschreibung von Apparatur und Messverfahren.

2. Die Leitfähigkeiten von 22 geschmolzenen alkylierten Ammoniumpikraten werden in einem Temperaturgebiet zwischen 40 und 220°

in Intervallen von 10° gemessen; mit Hilfe der in einer vorausgegangenen Arbeit für dieselben Salze mitgeteilten Dichten werden die Äquivalentleitfähigkeiten berechnet.

3. Die Messresultate werden für nicht zu tiefe Temperaturen in erster Annäherung durch eine quadratische Gleichung mit zwei empirischen Konstanten wiedergegeben. Die Werte der Konstanten werden tabelliert.

4. Der Einfluss der Molekül- bzw. Ionengrösse auf die Leitfähigkeit der untersuchten Salzschmelzen wird besprochen.

5. Der Einfluss des Substitutionsgrades des Ammoniumions auf die Leitfähigkeit ist ein sehr ausgeprägter.

6. Die Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens der untersuchten Salze wird besprochen.

Rostock, Physikochemisches Institut der Universität,
August 1927.

Untersuchungen an tiefschmelzenden Salzen.

III. Die innere Reibung geschmolzener Pikrate.

Von

P. Walden, H. Ulich und E. J. Birr.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 9. 27.)

In der nachfolgenden Veröffentlichung[1]) wollen wir im ersten Teil die Messapparatur und das von uns angewandte Verfahren zur Bestimmung der inneren Reibung von tiefschmelzenden Salzen beschreiben. Im zweiten und dritten Teil bringen wir die an 22 alkylierten Ammoniumpikraten gewonnenen Messresultate und die Auswertung der Messungen.

1. Messapparatur und Messverfahren.

Zur Bestimmung der inneren Reibung geschmolzener Salze wandten Foussereau[2]), später Lorenz und Kalmus[3]), Goodwin und Mailey[4]) und andere Autoren die Methode von Poiseuille an, wobei die Ausflussgeschwindigkeit der zu untersuchenden Schmelze durch eine Kapillare mit der Ausflussgeschwindigkeit einer Flüssigkeit von bekannter innerer Reibung verglichen wird. Auf anderen Grundlagen basierten die Messungen von Fawsitt[5]), Lorenz und Höchberg[6]), C. Doelter[7]) und K. Arndt[8]). Die Methode von Fawsitt beruht auf der Dämpfung schwingender Platten in geschmolzenen Salzen, während die letzten beiden Autoren die innere Reibung durch Beobachtung der Fallgeschwindigkeit von Platinkörpern bestimmten.

---

[1]) Vgl. die beiden früheren Veröffentlichungen dieser Serie, Zeitschr. f. physik. Chemie (Cohen-Festband) **130**, 495 (1927) und die vorangehende Arbeit; diese werden im folgenden mit (I) und (II) zitiert.

[2]) Ann. Chim. Phys. [6] **5**, 241, 317 (1885).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 244 (1907).

[4]) Phys. Rev. **26**, 28 (1908).

[5]) Proc. Roy. Soc. A. **80**, 538, 290 (1908); Journ. Chem. Soc. **69**, 1299 (1908).

[6]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **94**, 317 (1916).

[7]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **114**, 529 (1905).

[8]) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 578 (1907).

Wir wählten zur Messung der inneren Reibung geschmolzener Salze die Ausflussmethode. Wir begannen unsere Untersuchungen mit einem Viskosimeter aus Jenaer Geräteglas 20 von der üblichen Form. Jedoch hatten mechanische Verunreinigungen der Substanz einen störenden Einfluss auf die Durchlaufszeiten. Es erwies sich als unmöglich, selbst bei sorgfältigster Arbeit die Salze durch Umkristallisieren vollkommen frei von Filterfasern und Staub zu erhalten. Wir liessen daher seitlich an dem Viskosimeter (siehe Fig. 1) ein Glasfilter der Firma Schott u. Gen. (etwa 10 mm Plattendurchmesser, Plattendicke 3 mm, Korngrösse 2 bis 3) anschmelzen, das die geschmolzenen Salze vor Eintritt in den Apparat passieren mussten. Auf diese Weise wurde eine vollkommene Befreiung der Schmelzen von mechanischen Verunreinigungen erreicht und die von diesen bewirkten Störungen der Durchlaufszeit vermieden. Da Viskositäten im Verhältnis 1 : 40 gemessen werden sollten, so erwies es sich als zweckmässig, zwei Viskosimeter mit verschiedenem Kapillardurchmesser anzufertigen, und zwar hatte das Viskosimeter

I einen Kapillardurchmesser von etwa 1 mm,

II einen Kapillardurchmesser von etwa 0·6 mm.

Fig. 1. Viskosimeter. $^1/_2$ natürl. Grösse.

Die Eichung der Viskosimeter wurde mit Wasser-Alkohol-Gemischen vorgenommen. Wir sahen von der Verwendung anderer Eichflüssigkeiten ab, da uns ihre Werte der inneren Reibung nicht so gesichert schienen wie die der oben genannten Gemische. Die Dichte und Viskosität dieser Gemische wurde den Tabellen der Arbeit von E. Bingham und R. Jackson[1]) entnommen. Die Gefässkonstanten wurden nach der Gleichung berechnet: $C = \frac{\eta}{d \cdot z}$, worin C die Konstante des Viskosimeters, η die innere Reibung, d die Dichte und z die Durchlaufszeit in Sekunden bedeutet.

[1]) Scient. Pap. Bur. Stand. Nr. 298, Washington. Siehe auch Landolt-Börnstein. Erg.-Band.

Wir erhielten für die Gefässkonstanten durch je vier Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Wasser-Alkohol-Gemischen mit befriedigender Konstanz

$$C_1 = 1{\cdot}830 \cdot 10^{-3},$$
$$C_2 = 4{\cdot}865 \cdot 10^{-4}.$$

Eine Temperaturkorrektur für die Gefässkonstante ist nicht erforderlich, da sich nach dem Poiseuilleschen Gesetz die Ausdehnungskoeffizienten des Glases herausheben. Eine Korrektur für die kinetische Energie wurde nicht angebracht.

Die Messung der inneren Reibung der verschiedenen Salze wurde in folgender Weise vorgenommen. Für Viskositäten bis etwa $\eta = 0{\cdot}1$, d. h. bis zu Durchlaufszeiten von 60 bis 70 Sekunden herab, fand das Viskosimeter I Verwendung, unterhalb von etwa $\eta = 0{\cdot}1$ Viskosimeter II. Da die Viskosimeter mit 2 cm³ Lösung geeicht worden waren, so wurden zu den Versuchen $\left(\frac{2}{d_t} + a\right)$ g Salz abgewogen, wobei d_t die Dichte bei der mittleren Versuchstemperatur t und $a = 0{\cdot}04$ g die durch Vorversuche ermittelte Menge Salz bedeutet, die vom Glasfilter beim Filtrieren zurückgehalten wurde. Das Viskosimeter wurde dann in den früher (I) beschriebenen Paraffinthermostaten gebracht, in dem die Messungen vorgenommen wurden. Die Temperaturmessung und Einstellung erfolgte in der früher beschriebenen Weise (vgl. I). Es gelang bei diesen Messungen im allgemeinen nicht, die Schmelzen erheblich zu unterkühlen.

Eine Messreihe dehnte sich über ein Temperaturgebiet von 40 bis 50° aus. Die Niveauänderungen durch die Ausdehnung des Salzes bei Temperaturänderung gegen das Niveau bei der mittleren Versuchstemperatur t wurden als die gewünschte Genauigkeit überschreitende Korrektur nicht berücksichtigt.

Die Messungen wurden an allen Salzen bei aufsteigender und absteigender Temperatur ausgeführt. Für mehrere Salze kamen verschieden hergestellte Präparate zur Verwendung. Um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen zu zeigen, haben wir in Tabelle 5 die am Tetrapropylammoniumpikrat aufgenommenen Messreihen zusammengestellt. Jeder Punkt einer Messreihe bildet das Mittel aus 3 bis 8 Einzelbeobachtungen. Die Genauigkeit der Mittelwerte dürfte sich auf einige Promille belaufen.

2. Die Messresultate.

In den folgenden vier Tabellen sind die Viskositäten der geschmolzenen Pikrate nach Kationen gleichen Substitutionsgrades geordnet für die verschiedenen Messtemperaturen zusammengefasst. Unter t^0 sind die Temperaturen in Celsius-Grad angeführt. In den Formeln für die Salze ist für den Pikratrest $[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$ die Bezeichnung *Pi* benutzt worden. Über Darstellung und Schmelzpunkt der Salze vergleiche Veröffentlichung (I) dieser Reihe.

Tabelle 1.

Viskositäten von Pikraten primärer Amine.

t^0	$C_2H_5NH_3Pi$	$C_3H_7NH_3Pi$	$(n\,C_4H_9)$ NH_3Pi	$(iso\,C_4H_9)$ NH_3Pi	$(n\,C_5H_{11})$ NH_3Pi	$(iso\,C_5H_{11})$ NH_3Pi	$(n\,C_7H_{15})$ NH_3Pi
115	—	—	—	—	—	—	1·096
120	—	—	—	—	—	—	0·8925
125	—	—	—	—	0·7273	—	0·7386
130	—	0·6045	—	—	0·5872	0·8187	0·6108
135	—	0·5046	—	—	0·4834	0·6761	0·5097
140	—	0·4263	0·3815	0·524	0·4118	0·5389	0·4178
145	—	0·3668	—	—	0·3505	0·4424	0·3554
150	—	0·3100	0·2834	0·371	0·2930	0·3762	0·2975
155	—	0·2640	—	—	—	—	—
160	—	0·2271	—	—	—	—	—
170	0·1757	—	—	—	—	—	—
175	0·1595	—	—	—	—	—	—
180	0·1445	—	—	—	—	—	—

Tabelle 2.

Viskositäten von Pikraten sekundärer Amine.

t^0	$(CH_3)_2NH_2Pi$	$(CH_3)(C_2H_5)$ NH_2Pi	$(C_2H_5)_2NH_2Pi$	$(C_3H_7)_2NH_2Pi$	$(iso\,C_5H_{11})_2$ NH_2Pi
75	—	—	0·8200	—	—
80	—	—	0·6671	—	—
90	—	—	0·4519	—	—
95	—	—	—	—	0·9193
100	—	0·6622	0·3203	0·5001	0·7178
110	—	0·4547	0·2377	0·3502	0·4799
120	—	0·3348	0·1831	0·2547	0·3432
130	—	0·2396	0·1445	0·1962	0·2416
140	—	0·1815	0·1163	0·1463	0·1804
150	—	0·1413	0·09528	0·1173	0·1385
160	0·1277	0·1126	0·08005	0·09386	0·1089
165	0·1149				
170	0·1024	0·09198	0·06910	0·07685	0·08744
180	—	—	0·05937	0·06397	0·07194
190	—	—	0·05045	0·05480	0·05939

Tabelle 3.

Viskositäten von Pikraten tertiärer Amine.

t°	$(C_2H_5)_3NHPi$	$(C_3H_7)_3NHPi$	$(\text{iso } C_5H_{11})_3NHPi$
115	—	0·1849	—
120	—	0·1570	0·2165
125	—	0·1366	0·1876
130	—	0·1206	0·1631
135	—	0·1059	0·1392
140	—	0·09493	0·1217
145	—	0·08576	0·1066
150	—	0·07595	0·09355
155	—	0·06952	0·08281
160	—	0·06250	0·07302
165	—	0·05757	0·06519
170	0·07257	—	0·05874
175	0·06600	—	0·05381
180	0·06039	—	0·04991
185	0·05672	—	0·04652
190	0·05374	—	—
195	0·05132	—	—

Tabelle 4.

Viskositäten von Pikraten quaternärer Ammoniumbasen.

t°	$(CH_3)_2(C_3H_7)_2NPi$	$(C_2H_5)_3(C_3H_7)NPi$	$(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2NPi$	$(CH_3)(C_3H_7)_3NPi$	$(C_2H_5)(C_3H_7)_3NPi$	$(C_3H_7)_4NPi$	$(\text{iso } C_5H_{11})_4NPi$
80	—	—	0·7042	—	—	—	—
90	—	—	0·4428	0·5247	—	—	1·304
100	0·3547	—	0·3070	0·3410	—	—	0·8121
110	0·2505	—	0·2255	0·2425	0·2470	—	0·5360
120	0·1923	—	0·1697	0·1830	0·1842	0·1875	0·3769
130	0·1445	—	0·1326	0·1373	0·1388	0·1418	0·2705
140	0·1138	—	0·1054	0·1095	0·1079	0·1095	0·1995
145	—	0·1067	—	—	—	—	—
150	0·09018	0·09574	0·08478	0·08746	0·08608	0·08717	0·1517
160	0·07420	0·07958	0·07155	0·07257	0·07150	0·07111	0·1203
170	0·06225	0·06650	0·05973	0·06008	0·05893	0·05868	0·09623
180	0·05302	0·05599	0·05208	0·05234	0·05021	0·04998	0·07947
190	0·04617	0·04831	0·04440	0·04467	0·04301	0·04285	0·06680
200	0·03973	0·04223	0·03822	0·03832	0·03732	0·03714	0·05687
210	—	0·03718	—	—	—	0·03270	0·04844
220	—	—	—	—	—	0·02953	0·04195

In den Figuren 2, 3 und 4 sind die Viskositäten der einzelnen Gruppen gleichen Alkylierungsgrades gegen die Temperatur in Celsius-Grad aufgetragen.

Tabelle 5. Tetrapropylammoniumpikrat[1]).

t°	η_1	η_2	η_3	Mittelwerte	t°	η_1	η_2	η_3	Mittelwerte
120	0·1875	—	—	0·1875	180	—	0·05016	0·04980	0·04998
130	0·1418	—	—	0·1418	190	—	0·04285	—	0·04285
140	0·1101	—	0·1089	0·1095	200	—	0·03714	—	0·03714
150	0·08730	0·08702	0·08718	0·08717	210	—	0·03270	—	0·03270
160	—	0·07132	0·07090	0 07111	220	—	0·02953	—	0·02953
170	—	0·05874	0·05862	0·05868					

Fig. 2. Viskositäten primärer und sekundärer Ammoniumpikrate.

[1]) In Tabelle 5 sind die am Tetrapropylammoniumpikrat aufgenommenen Messreihen zusammengestellt. Messreihen η_1 und η_2 wurden mit aus Wasser umkristallisiertem Salz ausgeführt, für η_3 fand ein aus Essigester umkristallisiertes Salz Verwendung. Die Messungen wurden bei steigender Temperatur vorgenommen. Kontrollmessungen bei fallender Temperatur ergaben keine Abweichungen. Unter η_4 sind die Mittelwerte der Messreihen tabelliert.

Fig. 3. Viskositäten tertiärer Ammoniumpikrate.

Fig. 4. Viskositäten quartärer Ammoniumpikrate.

3. Besprechung der Messergebnisse.

a) Interpolationsformeln.

Zur Darstellung der Fluiditäten $\varphi = \frac{1}{\eta}$, sind die gleichen Formeln geeignet wie zur Darstellung der Leitfähigkeiten [siehe (II)]. Wir bevorzugen auch hier wieder die einfachste Formel mit nur zwei empirischen Konstanten $\varphi = a\,(t - \vartheta)^2$, die sich in einem weiten Bereich den Messwerten auf weniger als 1% anschliesst (siehe Tabelle 6 „Geltungsbereich"). Die ϑ- und a-Werte sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Ein Vergleich der Tabelle 6 mit Tabelle 23 der Arbeit (II) zeigt, dass die ϑ den analogen Konstanten Θ der Λ-Gleichungen sehr ähnlich sind. Insbesondere sind sie für die primären und quartären Salze ebenfalls ziemlich konstant, und zwar sind die Mittelwerte der ϑ in diesen beiden Gruppen 83·7 bzw. 49·0, der Θ aber 76·7 bzw. 44·7. Die a sind in allen Fällen erheblich grösser als die ihnen entsprechenden A, und für die quartären Salze ziemlich konstant. In der geringen Variation dieser Grössen kommt hier, ebenso wie bei den Leitfähigkeiten, zum Ausdruck, dass die Fluiditätstemperaturkurven der quartären Salze einen fast identischen Verlauf besitzen und durch nur geringe Verschiebung der Abszisse miteinander nahezu zur Deckung gebracht werden können.

b) Innere Reibung und Konstitution der Salze.

Fig. 5, die die Viskositäten bei 150°, aufgetragen gegen die Anzahl z der CH_2-Gruppen des Kations, enthält, zeigt den ausserordentlich ausgeprägten Einfluss des Substitutionsgrades auf die Viskosität,

Fig. 5. Viskositäten bei 150° in Abhängigkeit von der Molekülgrösse.

Tabelle 6.

Salze	Messbereich Geltungsbereich	ϑ	$a \cdot 10^4$
$(C_3H_7)NH_3Pi$	130—160 135—160	84·5	7·66
$(n\,C_5H_{11})NH_3Pi$ . . .	125—150 125—150	80·1	6·88
(iso $C_5H_{11})NH_3Pi$ . .	130—150 135—150	89·6	7·30
$(n\,C_7H_{15})NH_3Pi$ . . .	115—150 125—150	80·6	6·81
$(CH_3)(C_2H_5)NH_2Pi$.	100—170 120—170	64·9	9·80
$(C_2H_5)_2NH_2Pi$	75—190 90—190	40·4	8·71
$(C_3H_7)_2NH_2Pi$	100—190 130—190	62·7	11·32
(iso $C_5H_{11})_2NH_2Pi$.	95—190 120—190	70·3	11·58
$(C_2H_5)_3NHPi$	170—195 170—195	35·6	7·79
$(C_3H_7)_3NHPi$	115—165 115—165	50·7	13·25
(iso $C_5H_{11})_3NHPi$ . .	120—185 130—185	70·0	16·86
$(CH_3)_2(C_3H_7)_2NPi$ . .	100—200 120—200	45·0	11·52
$(C_2H_5)_3(C_3H_7)NPi$ . .	145—210 145—210	51·9	10·81
$(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2NPi$ . .	80—200 100—200	45·8	10·81
$(CH_3)(C_3H_7)_2NPi$ . . .	90—200 90—200	50·1	11·48
$(C_2H_5)(C_3H_7)_3NPi$ . .	110—200 110—200	53·3	12·46
$(C_3H_7)_4NPi$	120—220 120—220	56·1	12·96
(iso $C_5H_{11})_4NPi$ . . .	90—220 130—220	40·8	10·72

hinter den der Einfluss des Molekulargewichts zurücktritt. Auffallend ist, dass die Kurven der einzelnen Gruppen zuerst fallen, dann steigen, während sonst in homologen Reihen organischer Stoffe ein regelmässiger Anstieg der Viskosität mit dem Molekulargewicht stattfindet (eine Aus-

nahme sind die niederen Glieder der Fettsäurereihe)[1]. Die primären iso-Verbindungen liegen beträchtlich höher als die normalen. Für gleiches Molgewicht ($z = 7$ bis 10) verhalten sich die Viskositäten der (normalen) primären, sekundären, tertiären, quartären Salze zueinander wie 4 : 1·6 : 1·2 : 1.

c) Temperaturabhängigkeit der Fluidität.

Im Geltungsbereich unserer Interpolationsformeln gilt für den Temperaturkoeffizienten der Fluidität K_φ dieselbe Beziehung, die in (II) für den der Leitfähigkeit abgeleitet wurde, nämlich

$$K_\varphi = \frac{1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt} = \frac{2}{t-\vartheta} = 2\sqrt{\frac{a}{\varphi}}.$$

Auch hier muss also mit steigender Temperatur der Koeffizient stetig abnehmen und für Salze mit ähnlichem ϑ (z. B. die Gruppe der quartären Salze) schon im Gebiet zwischen 100° und 200° fast identische Werte besitzen. Betrachtet man die K_φ, die zu gleichen φ gehören, so müssen diese einfach proportional $\sqrt{a}$ sein, also für Salze mit ähnlichem a (insbesondere ebenfalls die Gruppe der quartären) fast konstant sein. Bei ein und derselben Temperatur, z. B. 150°, betrachtet, besitzen, wie man aus den ϑ-Werten (Tabelle 6) ersehen kann, die primären Salze den höchsten, die quartären den kleinsten Temperaturkoeffizienten. Auch hier also ordnen sie sich etwa so, dass zu den grössten Fluiditäten die kleinsten K gehören, genau wie bei den Leitfähigkeiten.

Zusammenfassung.

1. Beschreibung der Messmethode.

2. Die Viskositäten von 22 alkylierten Ammoniumpikraten wurden in einem Temperaturgebiet zwischen 80° und 220° C in Intervallen von 10° gemessen.

3. Konstanten einer quadratischen Gleichung, die die Messresultate in erster Annäherung wiedergibt, werden tabelliert.

4. Der Einfluss von Molekülgrösse und Substitutionsgrad auf die Viskosität, sowie

5. die Gesetzmässigkeiten, die die Temperaturkoeffizienten aufweisen, werden besprochen.

[1] S. Kauffmann, Physikalische Eigenschaften u. chemische Konstitution (1920), S. 214.

Rostock, Physikochemisches Institut der Universität.

August 1927.

Untersuchungen an tiefschmelzenden Salzen.

IV. Über den Molekularzustand geschmolzener Pikrate.

Von

P. Walden, H. Ulich und E. J. Birr.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 9. 27.)

In den drei vorangegangenen Veröffentlichungen dieser Reihe[1]) wurde über Dichte-, Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen an etwa 20 tiefschmelzenden alkylierten Ammoniumpikraten verschiedenen Substitutionsgrades berichtet. Abgesehen von zwei kleineren Untersuchungen von Schall und von Walden[2]) ist dies die erste umfangreiche Studie auf dem Gebiet der tiefschmelzenden Salze.

Während an Elektrolytlösungen nicht nur ein überwältigendes und vielfach höchst exaktes Zahlenmaterial, sondern auch tiefgehende theoretische Erkenntnisse gesammelt wurden, gelang es bekanntlich nicht, unser Wissen über Schmelzelektrolyte in gleicher Weise zu fördern[3]). Der Untersuchung tiefschmelzender Salze dürfte deshalb eine besondere Bedeutung zukommen, denn sie allein eröffnet direkte Vergleichsmöglichkeiten von Salzschmelzen mit den besser bekannten Salzlösungen, während bei hochschmelzenden Salzen solche Bezugnahmen des übergrossen Temperaturunterschiedes wegen bedenklich werden.

Zu diesem einen Grund, der uns zur Inangriffnahme dieser Arbeiten über tiefschmelzende Pikrate veranlasste, kommen noch zwei weitere: Erstens die messtechnisch einfachere Durchführung von Untersuchungen bei tieferer Temperatur, die sich in einer wesentlich gesteigerten Genauigkeit auswirken konnte; die geringe Präzision vieler bei hohen Temperaturen durchgeführten Untersuchungen an geschmolzenen Salzen ist sicherlich mit ein Grund dafür, dass die Erforschung der Schmelz-

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie, Cohen-Festband und **131** (1927); im folgenden mit I, II und III zitiert.

2) Literatur siehe (I).

3) Siehe z. B. Lorenz und Kaufler, Elektrochemie geschmolzener Salze, Leipzig 1909; Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922, S. 265 ff.

elektrolyte nicht Schritt gehalten hat mit der der Lösungselektrolyte. Zweitens die Möglichkeit zu fast kontinuierlicher Variation der Molekülgrösse und -symmetrie, da die Zahl der Substitutionsmöglichkeiten im Kation der Salze schier unbegrenzt ist. Es ist in den drei vorhergegangenen Arbeiten schon mehrfach auf die höchst interessanten Gesetzmässigkeiten hingewiesen worden, die sich daraus ergaben.

Über die besonderen Verhältnisse, die wir in experimenteller Hinsicht vorfanden, und über die von uns zur Verwirklichung der beabsichtigten hohen Präzision angewandten Mittel ist schon in den früheren Mitteilungen eingehend genug berichtet worden. Im Anschluss an die Zusammenstellung der Messresultate wurden auch schon einige theoretische Diskussionen gegeben, besonders den Einfluss der Kationkonstitution betreffend. Im folgenden soll nun zunächst der Vergleich mit den Salzlösungen durchgeführt und im Anschluss daran erörtert werden, was sich etwa aus unseren Resultaten über den Molekularzustand unserer Schmelzen folgern lässt.

1. Besteht hinsichtlich der Leitfähigkeit eine Verwandtschaft zwischen dem Verhalten der Salze in geschmolzenem und gelöstem Zustand?

Wir stellten schon in II fest, dass die Gesetzmässigkeiten, die sich für die Abhängigkeit des Leitvermögens unserer Salze von der Grösse des Kations ergaben, in ähnlicher, wenn auch abgeschwächter Form in den wässerigen und nichtwässerigen Lösungen bekannt sind. Anders jedoch der Einfluss des Substitutionsgrades und der Isomerieverhältnisse: Hier steht einem sehr geringen Einfluss in Wasser und anderen Solventien (der seinem Vorzeichen nach zudem Schwankungen unterworfen ist) ein ausserordentlich grosser im Schmelzfluss gegenüber, der ganz eindeutig dahin wirkt, dass die quartären Salze weit bessere Leiter sind als die tertiären und sekundären (etwa drei- bis viermal so gut), und diese wieder etwa doppelt so gute als die primären, — immer gleiche Molekulargrösse vorausgesetzt. Es ist schon früher an anderen Objekten das stärkere Hervortreten der individuellen Eigenschaften im Schmelzfluss festgestellt worden. So vergleichen Voigt und Biltz[1]) die Leitfähigkeit der Chloride der Seltenen Erden im Schmelzfluss und im gelösten Zustand und heben den „nivellierenden Einfluss“ hervor, den die Addition von Lösungsmittel auf die Ioneneigenschaften ausübe.

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **133**, 304 (1924).

Bei genauerer Betrachtung erkennt man jedoch, dass dieser nivellierende Einfluss als allgemeine Gesetzmässigkeit nur in äusserst (unendlich) verdünnten Lösungen besteht, darüber hinaus nur in einer gewissen Gruppe von Lösungsmitteln, zu denen Wasser, Methyl- und Äthylalkohol (auch Ammoniak) gehören. In anderen (den „differenzierenden“) Solventien treten dagegen grössenordnungsmässige Unterschiede in den Leitfähigkeiten auf, die Anlass wurden, Salze, die sonst als gleichtypische starke Elektrolyte bekannt sind, in „starke“ und „schwache“ zu sondern[1]. Es erhebt sich nun die Frage: Sind etwa Salze, die in den differenzierenden Solventien als „schwach“ auftreten, auch im Schmelzfluss schlechtere Leiter, und umgekehrt? Eine allgemeine Bejahung dieser Frage, die die Aufdeckung einer fundamentalen Gesetzmässigkeit bedeuten würde, ist natürlich erst nach Sammlung eines sehr viel grösseren Beweismaterials sowohl auf dem Gebiet der differenzierenden Lösungsmittel, als auch auf dem der Schmelzelektrolyte möglich. Eine sehr wichtige teilweise Bejahung ist jedoch aus unseren vorliegenden Untersuchungen zu entnehmen. Es zeigt sich nämlich, dass der tiefgreifende Einfluss des Substitutionsgrades des Ammoniumions auf die Leitfähigkeit der von uns untersuchten geschmolzenen Pikrate in ähnlicher Weise auch an nicht allzu verdünnten Lösungen verschiedenartiger Salze dieser Basen wiederkehrt. Zur Veranschaulichung bringen wir in Tabelle 1 zunächst eine Zusammenstellung von Leitfähigkeiten derartiger Salze bei mittlerer Verdünnung in „nivellierenden“ Lösungsmitteln, sodann in Tabelle 2 eine auf die gleichen Salze bezügliche Zusammenstellung in einer Auswahl von „differenzierenden“ Solventien und im Schmelzfluss. Die Temperatur ist für die Lösungen 25°, für den Schmelzfluss 150°. v bedeutet die Verdünnung in Molen/Liter, z die Zahl der CH_2-Gruppen im Kation, als Mass des Molekulargewichts.

Wir sehen in Tabelle 1, dass in Methylalkohol und Äthylalkohol die Leitfähigkeiten der primären und sekundären Chloride sich zwar etwas mehr von der des gleich grossen quartären Salzes unterscheiden als in Wasser, aber doch noch keineswegs erheblich. Dagegen tritt uns (Tabelle 2) in Aceton an denselben Chloriden schon bei $v = 1000$ ein grössenordnungsmässiger Unterschied entgegen, der sich in den Lösungsmitteln Methylenchlorid und Chloroform noch erheblich steigert. Bei Pikraten und Jodiden in Aceton sind die Unterschiede geringer,

[1] P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, Kap. IVA. Leipzig 1924; Walden, Leitvermögen der Lösungen, Bd. II, S. 315; Walden, Ulich und Busch, Zeitschr. f. physik. Chemie **123**, 429 (1926).

Tabelle 1.

Kation			Wasser (Chloride)		Methylalkohol (Chloride)	Äthylalkohol (Chloride)
Typus	Formel	z	$v=\infty$	32	100	100
Quartär	$N(CH_3)_4$	4	122	106·0	90·8	29·2
	$N(C_2H_5)_4$	8	109·3	94·4	—	—
Tertiär	$HN(C_2H_5)_3$	6	110	94·5	—	—
Sekundär	$H_2N(C_2H_5)_2$	4	114	98·4	83	25·2
Primär	$H_3N(C_2H_5)$	2	124	110·1	—	—
	H_3N(iso C_4H_9)	4	114	98·9	77·6	25·1

Tabelle 2.

Kation			Aceton			
			(Pikrate)		(Chloride)	(Jodide)
Typus	Formel	z	$v=1000$	500	1000	100
Quartär	$N(CH_3)_4$	4	155·9	—	—	—
	$N(C_2H_5)_4$	8	148·1	137·9	151·6	112·6
	$N(C_3H_7)_4$	12	133·9	125·9	—	107
Tertiär	$HN(C_2H_5)_3$	6	—	—	—	35·4
Sekundär	$H_2N(C_2H_5)_2$	4	117·3	—	14·5	30·8
Primär	$H_3N(C_2H_5)$	2	—	—	—	—
	H_3N(iso C_4H_9)	4	117·2	96·7	14·9	47·6

Kation			Methylenchlorid (Chloride)	Chloroform (Chloride)	Schmelzfluss (Pikrate)
Typus	Formel	z	$v=10$	2·5	0·37—0·20
Quartär	$N(CH_3)_4$	4	—	—	—
	$N(C_2H_5)_4$	8	7·66	3·69	—
	$N(C_3H_7)_4$	12	—	etwa 3·5	5·189
Tertiär	$HN(C_2H_5)_3$	6	0·377	0·432	1·88
Sekundär	$H_2N(C_2H_5)_2$	4	0·045	—	3·117
Primär	$H_3N(C_2H_5)$	2	—	—	1·67
	H_3N(iso C_4H_9)	4	—	0·0146	1·109

aber doch immer noch bedeutend (wenn man Salze mit gleicher Molekulargrösse vergleicht). Die Reihenfolge der Substitutionsgrade hinsichtlich ihrer „Stärke“ ist in den Lösungen anscheinend eine wechselnde.

Es ergibt sich also, dass nicht zu verdünnte Lösungen in einer gewissen Gruppe von Solventien (den „differenzierenden“) wirkliche Analoga zu den Schmelzelektrolyten darstellen. Es wäre natürlich erwünscht, diesen Satz auch an anorganischen Salzen nachzuprüfen, doch scheitert dies meist an den Löslichkeitsverhältnissen. Immerhin ist z. B. erwiesen, dass Halogenide gewisser zweiwertiger Metalle, wie von *Zn*, *Cd* u. a., die auch im Schmelzfluss zu den schlechteren Leitern gehören, in zahlreichen Lösungsmitteln als schwache Salze erscheinen. Solchen Salzen gegenüber verhalten sich sogar Lösungsmittel, die sonst nivellieren, bereits differenzierend, wie Äthylalkohol (ja selbst Wasser in geringem Masse).

Natürlich wird man auch in wässerigen Lösungen bei zunehmender Konzentration allmählich den nivellierenden Einfluss des Lösungsmittels abnehmen sehen und in ganz hochkonzentrierten Lösungen Verhältnisse finden, die denen in Salzschmelzen ähnlich sind[1]. Doch ist es eben für die differenzierenden Lösungsmittel charakteristisch, dass sich diese Erscheinungen schon in recht verdünnten Lösungen zeigen, obwohl sich diese Lösungsmittel vielfach hinsichtlich ihrer Dielektrizitätskonstante (DK) und ihrem Lösungsvermögen nicht erheblich von solchen der anderen Gruppe unterscheiden (Beispiel: Aceton und Äthylalkohol).

In besonders ausgeprägter Weise gibt sich anscheinend der individuelle Charakter der Salze im Gebiet der sogenannten anomalen Leitfähigkeit[2] zu erkennen. Es ist möglich, dass dieses Phänomen eine besonders nahe Verwandtschaft zu dem Verhalten der Schmelzelektrolyte besitzt.

Alle zukünftigen Versuche, das viel umstrittene Problem des Molekularzustandes geschmolzener Salze zu klären, werden auf die hier aufgedeckten Beziehungen besondere Rücksicht nehmen müssen. Der Versuch ist zwar nicht neu, durch konsequente Weiterentwicklung unserer Vorstellungen über verdünnte Elektrolytlösungen über konzentrierte und konzentrierteste Lösungen hinweg schliesslich auf die

---

[1] Rabinowitsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 338 u. 417 (1921) hat höchst konzentrierte wässerige Lösungen bei 100°, in einem Fall sogar einen kontinuierlichen Übergang von Wasser zu Salzschmelze untersucht.

[2] Walden, Leitvermögen der Elektrolyte, Bd. II, S. 316ff.

Salzschmelzen selbst zu schliessen[1]), doch fehlte ihm der sichere Führer durch das Experiment, der — wie es uns scheint — nunmehr vorliegt.

Es ist schon früher darüber diskutiert worden[2]), wie das Problem der schwachen Salze zu erklären sei. Es wurde nachgewiesen, dass ein Zerfall der Salze in Base und Säure, der bei einem nicht quartären Ammoniumsalz nach dem Schema (*Am* bedeutet ein Amin, *Pi* den Pikratrest)

$$AmHPi \rightarrow Am + HPi$$

möglich ist, aus verschiedenen Gründen für Lösungen kaum in Frage kommt[3]), sondern dass das Vorhandensein undissoziierter Moleküle auf Grund des Dissoziationsgleichgewichtes

$$Pi^- + AmH^+ \rightleftarrows AmHPi$$

als Ursache der Leitfähigkeitsverminderung anzunehmen ist. Mit Bjerrum (loc. cit.) söllte man zunächst den Versuch machen, unter dem Symbol *AmHPi* nicht „undissoziierte Moleküle", sondern „paarweise assoziierte Ionen" zu verstehen. Doch stossen wir hierbei auf verschiedene Schwierigkeiten. 1. Es ist schwer einzusehen, warum solche Ionenpaare vorzugsweise bei den niedriger substituierten Salzen auftreten sollen, bei den tetraalkylierten aber in geringerem Masse; oder soll man sich vorstellen, dass bei den niedriger substituierten die Assoziation bei den nichtleitenden Ionenpaaren Halt macht, bei den quartären aber über diese Paare hinweg zu (wieder leitenden) höheren Assoziationsprodukten fortschreitet? Warum nur gerade bei diesen? 2. Die starken Salze ergeben in konzentrierteren Lösungen eine starke Zunahme der DK, die schwachen eine viel geringere[4]). Uns scheinen nun (wie schon früher ausgeführt) Ionen-Assoziationsprodukte (wie Bjerrum sie im Auge hat) geeignet zu sein, diese starken Zunahmen der DK bei gleichzeitig vorhandener Leitfähigkeit zu erklären; in den Lösungen der schwachen Salze müssen also in erheblicher Konzentration Gebilde vorliegen, die weder leiten, noch eine starke Zunahme der DK bedingen, also von diesen Bjerrumschen Ionenkomplexen durchaus verschieden sind. 3. Noch unveröffentlichte

[1]) Der neueste Versuch von Bjerrum, Math.-phys. Medd. VII, 9 und Ergebn. d. exakt. Naturwiss. V, 125 (1926).

[2]) Walden, Ulich und Busch, Zeitschr. f. physik. Chemie **123**, 460 bis 462 (1926).

[3]) Die Zersetzungserscheinungen, die bei den schwachen Pikraten im Schmelzfluss beobachtet wurden (siehe I), legen die Vermutung nahe, dass ein Zerfall in Amin und Pikrinsäure als Vorstufe der Zersetzung in Frage kommt; doch besteht keine Veranlassung, das Vorkommen dieser Spaltprodukte in physikalisch nachweisbarer Menge anzunehmen.

[4]) Walden, Ulich und Werner, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 261 (1925). Vgl. besonders die Messungen an $N(C_3H_7)_4J$ (stark) und $H_2N(C_2H_5)_2Cl$ (schwach) in Chloroform.

optische Messungen des einen von uns (U.) haben ergeben, dass Lösungen schwacher Pikrate eine wesentlich geringere Farbintensität haben, als gleich konzentrierte Lösungen starker Pikrate. Da das Pikration Träger der Gelbfärbung ist, scheint es uns richtig zu sein, die den Lösungen schwacher Pikrate eigentümlichen Gebilde, die weder gefärbt sind, noch leiten, noch die für Ionenkomplexe charakteristische starke DK-Erhöhung hervorrufen, als „undissoziierte Moleküle" zu bezeichnen. Wenn auch der unter 3. mitgeteilte optische Nachweis nur an Pikraten geführt wurde, so erscheint es doch unbedenklich, für Lösungen von Chloriden und anderen schwachen Ammoniumsalzen die gleichen Verhältnisse anzunehmen, da die beobachteten Erscheinungen bei diesen qualitativ völlig die gleichen, quantitativ noch viel ausgesprochener sind, als bei den Pikraten. Ja, wir möchten annehmen, dass auch bei anorganischen schwachen Salzen die Verhältnisse ähnlich liegen wie bei diesen Ammoniumsalzen.

Der Name „undissoziierte Moleküle" für die experimentell nachgewiesenen Gebilde mit den angeführten Eigenschaften steht ganz im Einklang mit Bjerrums neuesten Definitionen. Bjerrum (loc. cit.) bezeichnet als das für starke Elektrolyte Charakteristische, „dass sich ihre Ionen nicht miteinander zu chemischen Molekülen unter bedeutenden Änderungen ihrer Eigenschaften verbinden. Im Gegenteil: ihre Ionen können sich ganz nahe kommen, ohne dass sie einander merkbar deformieren". Nun, eine bedeutende Änderung der Eigenschaften ist an den fraglichen von uns experimentell nachgewiesenen Gebilden eingetreten, denn die charakteristische Ionenfarbe ist verschwunden. Starke Deformation ist sicher vorhanden, denn das erhebliche Dipolmoment der eigentlichen Ionenkomplexe (das bei den Lösungen der starken Salze die enorme Erhöhung der DK bewirkt) ist sehr zurückgegangen. Es ist also auch in Bjerrums Sinn richtig, wenn wir diese Salze als schwache Elektrolyte bezeichnen und die für sie charakteristischen Gebilde als undissoziierte Moleküle ansprechen. Wir vermuten bei diesen Molekülen paarweise polare Bindung der Ionen unter gleichzeitiger starker Deformation. Es ist durchaus verständlich, dass die hoch symmetrischen tetrasubstituierten Ammoniumionen, im Gegensatz zu den unsymmetrischen niedriger substituierten, wenig zur Bildung solcher deformierter Ionenpaare (= Moleküle) neigen[1], und

[1] Der Unterschied im Bau der tetra- und niedriger substituierten Ammoniumionen spiegelt sich auch in den Solvatationsverhältnissen wieder. Vgl. Ulich, Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen, Fortschr. d. Chemie, Physik und physik. Chemie, Bd. 18, H. 10, S. 54 (1926); ferner Trans. Faraday Soc. 1927, S. 388.

dass abnehmende Grösse des Anions die Salze schwächer macht (wir fanden früher, loc. cit. S. 430/31, 460, die Reihenfolge Pikrat, Perchlorat, Jodid, Chlorid, in der die Stärke der Salze abnimmt). Denn Lokalisierung der Ladung nahe der Oberfläche des Ions (wie sie bei kleinen und bei unsymmetrischen grossen Ionen anzunehmen ist) muss die Kraftwirkung zwischen den Ionen eines Paares und damit die Deformation erhöhen.

Die weitgehende Analogie, die zwischen Lösungen in „differenzierenden“ Lösungsmitteln und Salzschmelzen besteht, führt zu dem selbstverständlichen Schluss, dass auch die Unterschiede im Verhalten der Salzschmelzen auf dem grösseren oder kleineren Gehalt dieser Schmelzen an den drei (oder vier) Grundgebilden: Freien Ionen, zwei- und mehrfachen Komplexionen und undissoziierten Molekülen, beruhen. Speziell liegt es nahe, für die Schmelzen der quartären Ammoniumpikrate, die in allen bisher untersuchten Solventien sich als die typischsten starken Elektrolyte erwiesen, undissoziierte Moleküle als praktisch nicht vorhanden anzusehen, diese also als „vollständig dissoziierte“ Schmelzen zu betrachten. Dagegen müssen wir den Schmelzen der niedriger substituierten Salze einen erheblichen Gehalt an undissoziierten Molekülen zuschreiben. (Es ist unser Bestreben, diese Schlussfolgerung auf dem wohl beweiskräftigsten Wege, durch optische Untersuchung, nachzuprüfen.) —

Ganz allgemein sind beim Vergleich der Schmelze eines Salzes mit seinen Lösungen in verschiedenen Solventien und von verschiedener Konzentration Unterschiede der molekularen Leitfähigkeit aus zwei Gründen zu erwarten: Infolge Änderung der Ionenzahl und Änderung der Ionenbeweglichkeit. Eine Änderung der Ionenzahl kann nur durch den verschiedenen Gehalt an undissoziierten Molekülen bedingt sein; verschiedene Ionenbeweglichkeit kann hervorgerufen werden durch Änderuug der Ionengrösse (Solvatation), der Reibung des Ions an seiner Umgebung (Viskosität des Mediums) und der elektrischen Wechselwirkung mit anderen Ionen, die alle Grade vom idealen Debye-Hückel-Effekt an bis zu den starken einseitigen Wechselwirkungen zwischen assoziierten Ionen zu durchlaufen vermag. (Auch die Möglichkeit, dass eine totale Änderung im Mechanismus des Stromtransports, z. B. durch Auftreten Grotthussscher Wanderung, vorkommen kann, muss im Auge behalten werden.)

Wenn wir nun das verschiedenartige Verhalten unserer Salze im Schmelzfluss und in verdünnten Lösungen daraufhin untersuchen, ob

es mehr durch Änderungen der Ionenzahl oder der Beweglichkeit bedingt ist, so fällt auf, dass die *Kationgrösse* in wässeriger Lösung und im Schmelzfluss von vergleichbarer Wirkung auf das Leitvermögen ist (II). Da nun in verdünnten wässerigen Lösungen durch die Änderung der Ionengrösse sicherlich keine Änderung der Ionenzahl, sondern nur eine Änderung der Ionenbeweglichkeit bedingt wird, dürfen wir also folgern, dass auch im Schmelzfluss Ammoniumpikrate *gleichen* Substitutionsgrades sich nicht in sehr ausgesprochener Weise in ihren Dissoziationsverhältnissen unterscheiden, weil die zu erwartende verschiedene Ionenbeweglichkeit in den Schmelzen der einzelnen Salze etwa hinreicht, um die ganze Verschiedenheit ihres Leitvermögens zu erklären. Dagegen ist der *Einfluss des Substitutionsgrades* des Kations (bei gleichbleibender Grösse) in verdünnter (speziell wässeriger) Lösung und im Schmelzfluss ein total verschiedener. Hier vermag also die durch Änderung des Substitutionsgrades bedingte Änderung der *Ionenbeweglichkeit* das eigenartig abweichende Verhalten im Schmelzfluss keineswegs zu erklären, wir *müssen* vielmehr auch eine Änderung der *Ionenzahl* annehmen. Wir sind also auch durch diese vergleichende Betrachtung zu demselben Schluss geführt worden wie oben: Dass nämlich Schmelzen niedrig substituierter Ammoniumpikrate sich durch einen höheren Gehalt an undissoziierten Molekülen von denen der quartären Salze unterscheiden.

Das Resultat unserer Betrachtungen ist also die Aufstellung folgender Hypothesen über den Molekularzustand der von uns untersuchten geschmolzenen Salze:

1. Die Schmelzen der quartären Ammoniumpikrate sind praktisch vollständig dissoziiert.

2. Die Schmelzen der niedriger substituierten Salze enthalten einen erheblichen Anteil undissoziierter Moleküle.

3. Änderung der *Kationgrösse* allein ist nicht von wesentlichem Einfluss auf den Dissoziationsgrad der Salze.

Wir wollen im folgenden untersuchen, wie diese Vorstellungen zu den experimentellen Resultaten an Leitfähigkeiten, Viskositäten und Dichten passen.

2. Der Zusammenhang des Leitvermögens geschmolzener Pikrate mit der inneren Reibung.

Die Ionenbeweglichkeit und das Leitvermögen in Lösungen bei unendlicher Verdünnung stehen in engem Zusammenhang mit der Viskosität des Lösungsmittels; dieser Zusammenhang wird bekannt-

lich[1]) in zahlreichen Fällen befriedigend wiedergegeben durch die Formel des Gesetzes von Stokes-Einstein, wonach die Wanderungsgeschwindigkeit proportional ist dem Ausdruck $\frac{1}{\eta r}$, wo η die Viskosität des Lösungsmittels, r der Radius des betreffenden Ions ist. In wässeriger Lösung folgen jedoch eine Anzahl von (anorganischen) Ionen diesem Gesetz nicht, sondern wandern viel schneller, als aus der Formel folgen würde; mit wachsender Temperatur nähern sie sich aber zunehmend der Theorie.

In konzentrierteren Lösungen kann dieses Gesetz nicht mehr zutreffen, da hier die Beweglichkeit der Ionen nicht nur von den Eigenschaften des Lösungsmittels, sondern auch von der elektrostatischen Wechselwirkung mit den anderen Ionen abhängt. Das gilt a fortiori vom Schmelzfluss. Während bei exakter Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit gleich dem der Fluidität $\varphi = \frac{1}{\eta}$ oder das Produkt $\Lambda \cdot \eta$ konstant sein muss, ist also bei Schmelzelektrolyten eine solche Gesetzmässigkeit nicht in Strenge zu erwarten; Abweichungen werden dann (1.) auftreten, wenn der Einfluss der elektrischen Wechselwirkungen auf die Leitfähigkeit mit der Temperatur veränderlich ist. Doch kann diese Veränderlichkeit in so beschränkten Temperaturbereichen schwerlich gross sein. Bei nicht vollständig dissoziierten Salzen wird (2.) auch die Temperaturveränderlichkeit des Dissoziationsgrades zu Abweichungen von der Regel $\Lambda \cdot \eta =$ const. beitragen. Endlich (3.) ist noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass auch nach Berücksichtigung dieser Einflüsse Abweichungen übrig bleiben, die den in Wasser an anorganischen Ionen beobachteten (in ihrem Wesen aber noch nicht erklärten) analog sind.

In Fig. 1 sind die aus unseren Messungen an den Pikraten berechneten $\Lambda \cdot \eta$ als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Werte sind verhältnismässig konstant und unterscheiden sich dadurch von in Fig. 2 wiedergegebenen anorganischen Schmelzelektrolyten (denen einige Beispiele unserer Messreihen beigegeben sind). Unter den letzteren weisen nur die Nitrate (z. B. KNO_3, $NaNO_3$) einen ähnlichen Kurvenverlauf auf. Aus dem Kurvenbild Fig. 2 ersieht man auch die vielen

[1]) Vgl. hierzu H. Ulich, Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen, Fortschr. d. Chemie, Physik und physik. Chemie, Bd. 18, H. 10 (1926), sowie Trans. Faraday Soc. 1927, S. 414.

Anomalien und Verschiebungen unter den gleichionigen Salzen mit der Temperatur[1]).

Ein besonderes normales Verhalten müssen wir nach unseren Voraussetzungen für die quartären Salze annehmen, da hier die Temperaturveränderlichkeit des Dissoziationsgrades (2.) wegfällt. Betrachten wir die Temperaturänderung der verzögernden interionischen Kräfte (1.)

Fig. 1. $\Lambda \cdot \eta$ geschmolzener Pikrate in Abhängigkeit von der Temperatur.

[1]) Die Buchstaben „*G. u. M.*“ bzw. „*L.*“ bei den Kurven für $NaNO_3$ und KNO_3 in Fig. 2 bezeichnen die aus den Messungen von Goodwin und Mailep (1908) bzw. Lorenz und Mitarbeitern (1906) berechneten Kurven, die um 3 bis 10% differieren. — Die übrigen, den Kurven zugrunde liegenden Messungen stammen grösstenteils von Lorenz und seinen Mitarbeiten, ferner von Jaeger und Kapma (1920) sowie Arndt und Ploetz (1926).

als gering, so würde die Inkonstanz der $\Lambda \cdot \eta$ als eine Ungültigkeit des Stokesschen Gesetzes an sich (3.) erscheinen, ähnlich wie bei vielen Ionen in Wasser. In der Tat haben wir auch insofern dieselbe Erscheinung wie bei den Beweglichkeiten dieser Ionen in Wasser, als die $\Lambda \cdot \eta$ mit der Temperatur fallen und einem konstanten Wert zuzustreben scheinen. Wir wollen annehmen, dass dies der Fall ist, und dass, so wie es bei Na^+ in Wasser nachgewiesen werden konnte[1]), der konstante Endwert, unter Berücksichtigung der Korrektur für die interionischen Kräfte, dem Stokesschen Gesetz entspricht. Eine genauere Kenntnis dieses hypothetischen Endwertes haben wir natürlich nicht; man kann aber aus der Figur schätzen, dass er für die quar-

Fig. 2. $\Lambda \cdot \eta$ geschmolzener anorganischer Salze zum Vergleich.

tären Salze zwischen 0·42 und 0·38 liegen könnte. Eine Berechnung ist aus den Interpolationsformeln möglich. Wir konnten Λ und $\varphi = \frac{1}{\eta}$ durch die Interpolationsformeln $\Lambda = A\,(t - \Theta)^2$ bzw. $\varphi = a\,(t - \vartheta)^2$ darstellen (siehe II und III). Dann wird $\Lambda \cdot \eta$ für so grosse t, dass neben $t - \Theta$ bzw. $t - \vartheta$ der Unterschied der „charakteristischen Temperaturen" $\vartheta - \Theta$ verschwindet, einfach gleich $\frac{A}{a}$, also konstant. Ein sinnvolles Resultat wird man auf diesem Wege nur erwarten können, wenn man den Geltungsbereich der Formel nicht allzusehr überspannt, d. h. wenn man die Methode nur in solchen Fällen anwendet, wo

[1]) Vgl. Ulich, loc. cit.

Tabelle 3.

Typus	Salz	$\vartheta - \Theta$	ϑ	$\frac{\Lambda}{a} = (\Lambda \cdot \eta)_S$	$(\Lambda \cdot \eta)_L$	$\frac{(\Lambda \cdot \eta)_S \cdot 100}{(\Lambda \cdot \eta)_L}$
Sekundär	$(C_2H_5)_2NH_2 - Pi$	− 1·7	40·4	0·308	~0·65	47
	$(C_5H_{11})_2NH_2 - Pi$	+ 6·9	70·3	0·166	~0·52	32
Tertiär	$(C_5H_{11})_3NH - Pi$	+ 13·1	70·0	0·072	~0·46	16
Quartär	$(CH_3)_2(C_3H_7)_2N - Pi$	+ 3·3	45·0	0·388	0·554	70·1
	$(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2N - Pi$	+ 5·4	45·8	0·431	0·524	82·3
	$(CH_3)(C_3H_7)_3N - Pi$	+ 4·8	50·1	0·419	0·516	81·1
	$(C_2H_5)(C_3H_7)_3N - Pi$	+ 8·4	53·3	0·386	0·505	76·4
	$(C_3H_7)_4N - Pi$	+ 11·4	56·1	0·363	0·486	74·7

$\vartheta - \Theta$ schon bei etwa $t = 200^\circ$ nicht mehr als höchstens 10% von $t - \Theta$ beträgt. Vorstehende Tabelle 3 enthält die geeigneten Fälle[1].

In dieser Tabelle sind in der vierten Spalte die $\frac{\Lambda}{a}$ aufgeführt, die den Temperaturgrenzwerten der $\Lambda \cdot \eta$ im Schmelzfluss gleich sind. Wir bezeichnen diese, da sie sich auf den Schmelzfluss beziehen, mit $(\Lambda \cdot \eta)_S$, zum Unterschied der in der nächsten Spalte aufgeführten $(\Lambda \cdot \eta)_L$, die sich auf unendlich verdünnte Lösungen beziehen[2]. Die aufgeführten quartären Salze haben, soweit unsere Kenntnisse reichen, alle die besondere Eigenschaft, dass ihre $(\Lambda \cdot \eta)_L$ vom Lösungsmittel (und von der Temperatur) unabhängig sind, dass sie also exakt der Waldenschen Regel[3] gehorchen. Ihre $(\Lambda \cdot \eta)_L$, deren Werte ja nach dem Stokesschen Gesetz ein Mass für den reziproken Radius r darstellen, entsprechen also, wie wir aus dieser Unabhängigkeit vom Lösungsmittel schliessen können, dem wirklichen Radius der unsolvatisierten Ionen, derselben, die auch im Schmelzfluss vorliegen (in Anbetracht des geringen Temperaturunterschiedes braucht eine thermische Ausdehnung der Ionenkörper nicht in Betracht gezogen zu werden).

Für die von uns im Schmelzfluss untersuchten quartären Pikrate sind nun die $(\Lambda \cdot \eta)_L$, wie wir aus der letzten Spalte der Tabelle 3 sehen, nur 20 bis 30% grösser als die $(\Lambda \cdot \eta)_S$. Bedenkt man, dass

[1] Es erscheint untunlich, in Tabelle 3 auch primäre Salze aufzunehmen, da wegen der geringen der Messung zugänglichen Temperaturbereiche die Konstanten der Interpolationsformeln nur als Zufallswerte anzusehen sind.

[2] Für die quartären Salze berechnet aus noch unveröffentlichten Messungen in Wasser (Dissert. Birr, Rostock 1927).

[3] Vgl. Ulich, loc. cit.

die Schmelzflüsse etwa zwei- bis dreifach normal sind und dass z. B. eine wässerige *KCl*-Lösung von dieser Konzentration auf Grund der durch elektrische Kräfte verringerten Ionenbeweglichkeit eine um 30% kleinere molare Leitfähigkeit hat als eine unendlich verdünnte, so erkennt man, dass die $\Lambda \cdot \eta$ im Schmelzfluss mit der Annahme einer totalen Dissoziation der quartären Salze gut verträglich sind. Der Betrag, um den die $(\Lambda \cdot \eta)_S$ kleiner ausfallen als die $(\Lambda \cdot \eta)_L$, entspricht etwa der zu erwartenden Verzögerung der Ionen durch interionische Kräfte. (Für niedrige Temperaturen, etwa um 100°, sind die $\Lambda \cdot \eta$ der quartären Schmelzflüsse höher als die $(\Lambda \cdot \eta)_L$; man hat dies schon an anderen Schmelzelektrolyten beobachtet und von einer „Überdissoziation" gesprochen, doch erklärt sich dieses Phänomen einfach aus der Ungültigkeit des Stokesschen Gesetzes. Auch in Wasser erscheinen Salze wie *KCl* als stark „überdissoziiert", wenn man ihre Λ-Werte nach der Waldenschen Regel aus Leitfähigkeiten in solchen Lösungsmitteln berechnet, in denen das Stokessche Gesetz gilt.)

Für nicht quartäre Salze sind die $\Lambda \cdot \eta$ in unendlich verdünnten Lösungen nur im solvatisierten Zustand bekannt; doch kann man die sehr geringe durch Solvatation bewirkte Erniedrigung der $\Lambda \cdot \eta$ leicht abschätzen durch Vergleich mit gleich schweren quartären Ionen. Man erhält so die in Tabelle 3, Spalte 5 eingetragenen Werte $(\Lambda \cdot \eta)_L$, die um 50 bis 85% höher sind als die entsprechenden $(\Lambda \cdot \eta)_S$. Dieser Unterschied ist so gross, dass man schon hieraus auf eine nur teilweise Dissoziation der nicht quartären Salze im Schmelzfluss schliessen muss. Und zwar könnten die sekundären Salze als etwa zu 50%, die tertiären und wohl auch primären zu nur 20% dissoziiert angenommen werden.

Die soeben gezogenen Schlussfolgerungen stehen auf einer ausserordentlich viel sichereren Basis, als frühere Versuche, auf dem gleichen Wege zu Aussagen über den Dissoziationszustand der geschmolzenen Salze zu gelangen, und lassen gleichzeitig die besonderen Vorteile der von uns gewählten Elektrolyte deutlich hervortreten. Wenn man beispielsweise für *KCl*-Schmelzen die analogen Berechnungen durchführte, so konnte man angesichts der starken Veränderlichkeit von $(\Lambda \cdot \eta)_S$ mit der Temperatur hier keinen temperaturkonstanten Endwert benutzen, wie wir es taten. Da auch in Wasser für dieses und ähnliche Salze das Stokessche Gesetz nicht annähernd gilt, ist der $\Lambda \cdot \eta$-Wert der wässerigen Lösung, den man verwendete, ein absolut zufälliger und kein Mass für den Ionenradius. Entnahm man aber den $(\Lambda \cdot \eta)_L$-Wert

irgendeinem nichtwässerigen Lösungsmittel oder behandelte man zufällig ein Ion, das auch in Wasser bei Zimmertemperatur dem Stokesschen Gesetz gehorcht, wie Li^+ oder annähernd auch Na^+, so war dieser $(\Lambda \cdot \eta)_L$-Wert ein Mass für den Radius des solvatisierten Ions, der ausserordentlich viel grösser sein kann als der des „nackten". Lorenz[1]) und Walden[2]), die hauptsächlich solche Rechnungen durchgeführt haben, sind sich der entgegenstehenden Bedenken wohl bewusst gewesen und haben daher auch ihren Resultaten wenig Gewicht beigemessen. Wir haben hingegen ein Material, das diesen Bedenken nicht unterliegt, sondern für das alle Voraussetzungen erfüllt sind: Nämlich Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes in allen Lösungsmitteln, im Schmelzfluss Annäherung an dieses Gesetz mit der Temperatur, Kenntnis der $\Lambda \cdot \eta$ für die unsolvatisierten Ionen.

Erwähnt sei noch, dass eine Berechnung der Lorenzschen „Raumerfüllungszahlen"[3]) aus den Schmelzflussleitfähigkeiten der quartären Salze unter Annahme der vollständigen Dissoziation zu Raumerfüllungen zwischen 0·75 und 0·50 führt, die vom Standpunkt der Molekulartheorie als zulässig erscheinen, so dass man auch hiernach, besonders wenn man die interionischen Kräfte berücksichtigt, vollständige Dissoziation als vorliegend ansehen darf. Für die nicht quartären Salze ergeben sich höhere Raumerfüllungszahlen, die ausgeschlossen sind, so dass man unvollständige Dissoziation annehmen muss. Da diesen Berechnungen aber ebenfalls die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes als Voraussetzung zugrunde liegt, haben sie keine ganz unabhängige Beweiskraft.

3. Innere Reibung und Molekulargrösse.

Nach den Untersuchungen Kauffmanns[4]) gestattet die Viskosität in beschränktem Masse Rückschlüsse auf die Molekulargrösse bzw. Assoziation von Flüssigkeiten. Der Gartenmeistersche Quotient $\frac{\eta}{M^2}$ (M = Molekulargewicht), der für nichtassoziierte Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur meist zwischen 3 und $8 \cdot 10^{-7}$ schwankt, steigt für die (assoziierten) Alkohole, Karbonsäuren, Nitrile usw. auf Werte zwischen 10 und $100 \cdot 10^{-7}$ an. Wenn es sich hier auch um zahlenmässig sehr

[1]) Nernst-Festschrift, Halle 1912; Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922, S. 273f.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **113**, 122 (1920).

[3]) R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit.

[4]) Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution. Stuttgart 1920.

wenig präzise Gesetzmässigkeiten handelt und namentlich auch keine genügenden Anhaltspunkte bestehen, um den Wert von $\frac{\eta}{M^2}$ zu schätzen, den nichtassoziierte, bei rund 100° schmelzende Flüssigkeiten im Temperaturbereich unserer Messungen haben würden, so ist vielleicht doch eine Betrachtung dieses Quotienten für unsere Fragestellung von Interesse. Wir finden aus III (Fig. 5), dass bei 150° ein Salz mit neun CH_2-Gruppen, also mit $M = 372{\cdot}2$, bei den verschiedenen Substitutionsgraden etwa folgende Viskositäten und Gartenmeistersche Quotienten haben würde:

Als quartäres Salz .... $\eta = 0{\cdot}088$, $\frac{\eta}{M^2} = 6{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$

„ tertiäres Salz .... $\eta = 0{\cdot}075$, $\frac{\eta}{M^2} = 5{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$

„ sekundäres Salz ...... $\eta = 0{\cdot}130$, $\frac{\eta}{M^2} = 9{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$

„ normales[1]) primäres Salz . $\eta = 0{\cdot}31$, $\frac{\eta}{M^2} = 22{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$.

Wir ersehen daraus, dass die primären Salze am meisten assoziiert (oder am wenigsten dissoziiert) sein müssen, dann folgen die sekundären, während die tertiären und quartären die kleinste Teilchengrösse besitzen. Diese Reihenfolge stimmt zwar nicht ganz mit unseren Annahmen überein, wonach die quartären Salze, als vollständig zerfallen, das kleinste Molgewicht, die tertiären und sekundären ein ziemlich gleiches von mittlerer Grösse, die primären das höchste haben sollten. Doch sind ja erstens die hier angewendeten Gesetzmässigkeiten überhaupt nicht so präzis; zweitens ist wohl anzunehmen, dass die elektrische Anziehung zwischen den Ionen viskositätserhöhend wirkt, so dass für die ionenreichsten Schmelzen, die der quartären Salze, der Wert des Quotienten am meisten erhöht worden und dadurch über den der tertiären Salze hinaufgedrückt worden ist. Endlich ist auch die Möglichkeit, dass sich die undissoziierten Moleküle noch assoziieren können, nicht ausgeschlossen. Sehr auffallend ist übrigens, dass sich der Quotient der primären zu dem der quartären Salze sehr nahe wie 4:1 verhält, also gerade so, als ob die ersteren

[1]) Die primären Iso-Verbindungen haben wesentlich höhere η als die entsprechenden normalen. Vieles deutet darauf hin, dass sie noch etwas schwächer dissoziiert sind als diese, doch ist das Beobachtungsmaterial nicht umfangreich genug, um sichere Aussagen darüber machen zu können.

etwa die doppelte Molekülgrösse hätten wie die letzteren, was ja nach den von uns angenommenen Dissoziationsverhältnissen annähernd der Fall sein müsste.

4. Molekularvolumen und Dissoziationszustand.

Fussend auf den Anschauungen von Kossel über den Bau von Molekül- und Ionengittern, erbrachte Klemm[1]) an Hand eines umfangreichen Materials geschmolzener anorganischer Salze den Beweis für die Annahme, dass „Molekülschmelzen ein vergleichsweise grosses, Ionenschmelzen ein kleines Molekularvolumen besitzen“. In Übereinstimmung damit zeigten wir schon in I, Fig. 3, dass die Molvolumina der quartären Salze kleiner sind als die gleich schwerer Salze der anderen drei Gruppen. Dies trifft nicht nur für die dort gewählte Vergleichstemperatur 150° zu, sondern z. B. auch, wenn man den Schmelzpunkt der Salze als „übereinstimmende Temperatur“ wählt.

Auch der von Klemm loc. cit. aufgestellte Satz, dass die Ausdehnungskoeffizienten von Molekülschmelzen grösser sein sollen als die von Ionenschmelzen, findet seine Bestätigung an unseren Messresultaten, insofern als die quartären Salze einen etwas kleineren Ausdehnungskoeffizienten haben als gleich grosse Salze der anderen Gruppen (I, Tab. 25, α-Werte).

Diese Gesichtspunkte bestätigen also unsere Annahme über die Dissoziationsgrade der verschiedenen Salztypen qualitativ.

Zusammenfassung.

Durch Diskussion unseres in den drei vorangegangenen Arbeiten dieser Reihe gesammelten experimentellen Materials, hauptsächlich auch durch Vergleich der Salzschmelzen mit Lösungen der gleichen Salze in „differenzierenden“ Lösungsmitteln, gewinnen wir folgende Vorstellungen über den Molekularzustand der von uns untersuchten tiefschmelzenden alkylierten Ammoniumpikrate im Schmelzfluss:

1. Einfluss des Kationsubstitutionsgrades: Die Pikrate der quaternären Ammoniumbasen sind im Schmelzfluss praktisch vollständig dissoziiert, während die niedriger substituierten Ammoniumsalze einen grossen Anteil undissoziierter Moleküle enthalten (Dissoziationsgrad der sekundären schätzungsweise $^1/_2$, der tertiären und primären $^1/_5$).

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **152**, 295 (1926).

2. Einfluss der Kationgrösse: Der Effekt ist ein ähnlicher wie in unendlich verdünnten Lösungen, dürfte also im wesentlichen durch die mit zunehmender Grösse abnehmende Beweglichkeit der Ionen (ohne gleichzeitige erhebliche Änderung des Dissoziationsgrades) zu erklären sein.

Unter „undissoziierten Molekülen" verstehen wir hier, im Einklang mit Bjerrums neuesten Definitionen, Ionenpaare, deren Bestandteile durch starke gegenseitige Deformation erheblich andere Eigenschaften haben als die freien oder assoziierten Ionen.

Rostock, Physikochemisches Institut der Universität.
August 1927.

en. IV.

cher wie
en durch
er Ionen
s) zu er-

Einklang
tandteile
schaften

Über die Molekularvolumina von Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten.

Von

A. E. Arbusow.

(Aus dem Universitätslaboratorium für organische Chemie der Universität Kasan.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 6. 27.)

Die ersten Bestimmungen der Molekularvolumina (MV) von Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten wurden von H. Kopp[1]) mittels des Dilatometers ausgeführt. Das Ergebnis der seit 1842 jahrzehntelang durchgeführten Versuche war die Feststellung bestimmter Beziehungen zwischen der Grösse der Molekularvolumina und der Zusammensetzung, besonders organischer Stoffe.

Nach gleicher Methode verfuhr zur selben Zeit Pierre[2]) in Frankreich.

Die einfachen Beziehungen, die nach Kopp zwischen den MV und der Konstitution verschiedener flüssiger Verbindungen bestehen sollten, erwiesen sich nach den Untersuchungen von Buff[3]), Ramsay[4]), Thorpe[5]), Schröder[6]), Lossen[7]), R. Schiff[8]), Staedel[9]), Zander[10]) u. a. als bedeutend komplizierter; sie konnten nur als erste Annäherung betrachtet werden.

Da zahlreiche von H. Kopp für beständige und leichtzugängliche Verbindungen nach der Dilatometermethode erhaltene Werte später durch andere Methoden bestätigt wurden, scheint seine Annahme auf Richtigkeit zu beruhen, dass der Dilatationskoeffizient der flüssigen

---

1) Ann. d. Chemie **41**, 79; **94**, 257; **95**, 307; **96**, 167. — Pogg. Ann. **72**, 1 u. a.
2) Ann. Chim. Phys. [3] **15**, 325; **19**, 193; **20**, 5.
3) Ann. d. Chemie. Suppl. **4**, 129; Berl. Ber. **1**, 205; **4**, 647.
4) Journ. Chem. Soc. 1879, S. 463; 1881, S. 49.
5) Journ. Chem. Soc. 1880, S. 141, 327.
6) Berl. Ber. **13**, 1561.
7) Ann. d. Chemie **214**, 81.
8) Ann. d. Chemie **220**, 71, 278.
9) Berl. Ber. **15**, 2559.
10) Ann. d. Chemie **214**, 138.

Stoffe weder seinen Charakter, noch seine Grösse in der Nähe des Siedepunktes merklich ändert.

Die Hauptfehlerquelle seiner Bestimmungen war aber die unzulängliche chemische Einheitlichkeit der von ihm untersuchten Körper, was z. B. aus der Tatsache hervorgeht, dass seine Zahlen mit höherem Reinheitsgrade der Substanzen immer genauer wurden, wie z. B. beim Methylalkohol.

Da nun die Dilatometermethode trotz ihrer grossen Genauigkeit vor allem den Nachteil hat, dass sie sehr kompliziert und umständlich ist, so wurde auf anderem Wege versucht, das MV von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte zu bestimmen.

So gab Ramsay[1]) 1879 einen Apparat an, um das spez. Gewicht einer Flüssigkeit bei ihrem Siedepunkt zu bestimmen, woraus ja leicht das MV abgeleitet werden kann. Dieser ersten Konstruktion hafteten aber noch zahlreiche Unvollkommenheiten an, wie es Lossen[2]) vor allem für Ramsays Daten für Phenol, Toluol und Xylol nachwies. Doch gelang es ihm immerhin mit Hilfe des aus Metall und Porzellan hergestellten Apparates, das MV von metallischem Natrium, Phosphor und Schwefel beim Siedepunkt zu bestimmen[3]).

Modifikationen der Ramsay-Methode wurden von L. Meyer und R. Schiff[4]) vorgenommen.

R. Schiff konstruierte sein Pyknometer in Form eines kleinen Dilatometers, das die Temperatur der es umgebenden Dämpfe der zu untersuchenden Flüssigkeit annahm. Trotzdem seine zahlreichen Werte — ungefähr 200 an der Zahl — für die MV für die genauesten und zuverlässigsten gelten, lässt sich beim Vergleich mit den Werten anderer Forscher und meinen eigenen leicht zeigen, dass einige Werte und Schlüsse von Schiff unbedingt falsch sein müssen.

Als Fehlerquelle kommt erstens in Betracht die ungenügende Einheitlichkeit und Reinheit der zu untersuchenden Substanzen und zweitens die von der Ungenauigkeit des Apparates und den Versuchsbedingungen herrührenden Fehler. Das Pyknometer von L. Meyer ist seiner Konstruktion nach der sinnreichste und zweckmässigste Apparat, doch wurde er nur selten benutzt.

Der Nachteil aller Apparate von Ramsay, L. Meyer und R. Schiff, in denen das Pyknometer mit der zu untersuchenden Flüssigeit auf

[1]) Journ. Chem. Soc. 1879, S. 463.
[2]) Ann. d. Chemie **214**, 83.
[3]) Ramsay, Berl. Ber. **13**, 2145.
[4]) Ann. d. Chemie **219**, 71, 278.

deren Siedetemperatur erhitzt wird, besteht darin, dass sie alle mit einem Korkstopfen verschlossen werden. Dieser wird bei lange anhaltendem Kochen von den Dämpfen der siedenden Flüssigkeit angegriffen und die aus dem Kork extrahierten Stoffe werden den Siedepunkt etwas verändern.

Deshalb konstruierte ich im Jahre 1913 zur Bestimmung der MV einiger phosphor-organischen Verbindungen einen Apparat ganz aus Glas, der der Konstruktion von W. Ramsay und L. Meyer ähnelt, aber ohne Kenntnis der Arbeiten dieser Autoren verfertigt wurde. Er eignet sich für Bestimmungen bei gewöhnlichem und erheblich vermindertem Druck[1]).

Die Konstruktion ist aus Fig. 1 zu ersehen. Ein langhalsiger Kolben A von 120 bis 150 cm³ Inhalt mit einer Verengerung im oberen Teil ist mit einem gut eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen. Die Länge des ganzen Kolbens ist etwa 25 cm, der Durchmesser etwa 3 bis 3·5 cm und der der Verengerung etwa 2·5 cm. An der einen Seite des Kolbens ist ein Kugelkühler angeschmolzen, an den unten eine Glasspirale mit Verengerung in b angesetzt ist, die in die Kugel des Kolbens mündet. Die Glasspirale soll als Feder dienen, um besonders bei hochsiedenden Flüssigkeiten das Springen des Apparates an der Anschmelzstelle zu verhindern.

Beim Sieden findet also ein Kreislauf von Dampfbildung und Kondensation durch Kolben und Kühler statt.

Oberhalb b ist ein Glasrohr c angesetzt, das eine Verbindung zur Aussenluft oder zu einer Pumpe herstellt.

Die Verengerung b erzeugt eine Flüssigkeitssperre, die verhindert, dass Dämpfe direkt aus A nach aussen entweichen.

In d ist der Kolben mit einem kurzen Tubus versehen, durch den ein gebogenes zu einer Kapillare ausgezogenes Rohr dicht bis zum Boden des Kolbens eingeführt ist. Durch dieses kann man, durch einen Quetschhahn reguliert, Luft und andere Gase in den Kolben eintreten lassen und so bei Sieden unter vermindertem Druck Siedeverzüge verhindern.

Fig. 1.

Der Apparat ist also zur Siedepunktsbestimmung für verschiedene Drucke unter einer Atmosphäre zu verwenden. Da er ganz aus Glas hergestellt ist, erleiden die Substanzen auch bei stundenlangem Kochen keine Änderung der Zusammensetzung.

Das Pyknometer (Fig. 2), der zweite wesentliche Teil des Apparates, besteht aus einem gewöhnlichen Gefäss engen Durchmessers ($d = 1·5$ cm). Der Hals verengert sich

[1]) Berichte des 3. Mendelejeffschen Kongresses in Leningrad 1922. — Sitzungsber. 314 der Naturforscher-Gesellschaft der Universität Kasan.

zu einem Konus mit nicht mehr als 0·8 mm Austrittsweite. Es hat keine Marke und wird völlig mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt.

Ein Meniskus bildet sich über der Austrittsöffnung aus. Obwohl dieser bei verschiedenen Flüssigkeiten verschiedene Krümmung zeigt, wird die Genauigkeit der Bestimmung wegen des kleinen Durchmessers nicht beeinträchtigt.

Die Füllung des Pyknometers wird mittels eines Trichters ($d = 1·8$ cm), der auf den Hals eingeschliffen aufgesetzt wird, eingeführt. Der Trichter wird mit der einzufüllenden Flüssigkeit beschickt. Bei abwechselndem Erwärmen und Abkühlenlassen wird das Gefäss schliesslich völlig mit der Flüssigkeit vollgesogen.

Die Bestimmung des spez. Gewichts geht folgendermassen vonstatten: Das gefüllte Pyknometer mit dem aufgesetzten Trichter wird an einem Glassechseck, das in der Verengerung des Kolbenhalses hängen bleibt, mittels eines Platindrahtes, der durch Einkerbungen am Trichterrand Führung bekommt, aufgehangen[1]). Dadurch wird das Pyknometer freischwebend im Kolben erhalten.

Fig. 2.

Fig. 3.

A ist mit derselben Flüssigkeit beschickt wie das Pyknometer, die nun durch Einbringen des Kolbens in ein Wasserbad oder in Woodsche Legierung zum Sieden gebracht wird. Dabei geht ein Teil des Pyknometerinhalts in den Trichter über.

Im günstigen Falle, der aber selten eintritt, erwärmt sich die Pyknometerflüssigkeit rasch gleichmässig auf die Temperatur der siedenden Flüssigkeit. Man öffnet dann den Glasstopfen des Kolbens, zieht mit einem Glashaken das Sechseck mit dem Pyknometer aus dem Kolben soweit heraus, bis man den Trichter abheben kann. Dann senkt man das Pyknometer wieder und verschliesst das Gefäss. Bei einiger Übung nehmen diese Operationen nur wenige Sekunden in Anspruch. Dann bringt man die Flüssigkeit wieder zum Sieden, wobei sich an der Austrittsöffnung des Pyknometers ein Meniskus ausbildet, und zieht ihn, ohne den Brenner zu entfernen, heraus und verschliesst sofort mit einer Schliffkappe. Nach Abkühlen wägt man.

Da die Pyknometerflüssigkeit stets etwas Luft enthalten wird, so tritt in der Nähe des Siedepunktes ein stossweises Herausspritzen ein. Durch den Trichter wird verhindert, dass die herausgespritzte Flüssigkeit in den Kolben zurückfliesst. Durch abwechselndes Abkühlen und Anheizen kann man nun leicht das Gefäss völlig mit gasfreier Flüssigkeit füllen. Wenn keine weiteren Siedestösse eintreten, verfährt man wie oben beschrieben.

---

[1]) Siehe Fig. 3: Aufsicht des Trichters.

Zu Bestimmungen bei vermindertem Druck wird der Apparat bei *c* mit einer Pumpe nebst Manometer verbunden. Der Druck kann entweder mit Hilfe des Apparates von Staede[1]), oder, wenn die Pumpe ein konstantes Vakuum gibt, durch Einschalten einer konusförmigen Kapillare zwischen Pumpe und Apparatur reguliert werden. Ein Schraubenquetschhahn auf dem Verbindungsdruckschlauch oder allmähliches Abbrechen der Kapillare gestattet dann, den Druck zu variieren.

Bei Arbeiten unter vermindertem Druck müssen die Schliffe, selbstverständlich ohne Schmiermittel, vakuumdicht sein. Bei nicht zu hygroskopischen Flüssigkeiten ist es ratsam, die Schliffe von Zeit zu Zeit mit geringen Mengen der betreffenden Flüssigkeiten zu benetzen, die dann die Rolle des Schmiermittels übernehmen.

Die Bestimmung der Pyknometerkonstanten wurde in üblicher Weise mit möglichster Sorgfalt ausgeführt, wobei aus vier bis fünf Versuchen ein Mittelwert genommen wurde.

Der Dilatationskoeffizient des Pyknometers wurde nach Mendelejeff[2]) mit Wasser bestimmt, dessen Dichte nicht Kopp (wie Mendelejeff), sondern den Landoltschen Tabellen (Ausgabe 1905) entnommen wurde, und zwar $Q_0 = 0{\cdot}999868$; $Q_{20} = 0{\cdot}998230$; $Q_{30} = 0{\cdot}995673$.

Während der Bestimmungen der Pyknometerkonstanten wurde die Temperatur des Wasserbades bei 20° und höher durch langsamen Zufluss erwärmten Wassers reguliert, das durch einen Heber bei kräftiger Rührung auf konstantem Niveau gehalten wurde.

Das oben beschriebene Pyknometer wurde mit Wasser bis zu der oberen Öffnung des Halses gefüllt und mit einem Platindrahte in das Wasserbad soweit eingetaucht, dass es nur 2 bis 3 mm über das Wasser des Bades herausragte.

Als Dilatationskoeffizient des Pyknometers wurde als Mittelwert zahlreicher Bestimmungen 0·000025 angenommen.

Das spez. Gewicht der Flüssigkeit berechnete sich nach der Formel:

$$D_t^T = \frac{m(Q_t - b)}{A_t(1 + (T - t)K)} + b;$$

wobei bedeutet: T = die Temperatur der Flüssigkeit,
t = die Temperatur des Wassers,
m = das Gewicht der Flüssigkeit,
A_t = das Gewicht des Wassers bei t^0,

[1]) Lieb. Ann. d. Physik **195**, 218.

[2]) Überlegungen über die Verbindung von Alkohol mit Wasser. St. Petersburg 1865, S. 39 bis 41.

Q_t = die Dichte des Wassers bei t^0,
b = die Korrektur bei der Wägung in luftleerem Raume,
K = der Dilatationskoeffizient des Pyknometers.

Bei der Berechnung der MV benutzte ich gewöhnlich die Atomgewichte von Staas, und zwar $C = 11{\cdot}97$, $O = 15{\cdot}96$, $Cl = 35{\cdot}37$, um die von mir erhaltenen Zahlen mit den Zahlen älterer Chemiker, besonders mit denjenigen von R. Schiff, als den am meisten bekannten, vergleichen zu können.

Zum Vergleiche der erhaltenen Resultate mit den Zahlen neuerer Chemiker wurden auch MV mit Hilfe neuester Atomgewichte berechnet.

Alle von mir untersuchten Körper wurden vorher unter Anwendung entsprechender physikalischer und chemischer Methoden aufs sorgfältigste gereinigt, worauf sie nach mehrmaligem Destillieren mit Dephlegmator gewöhnlich bei konstanter Temperatur siedeten.

Für die Bestimmung der Siedetemperatur habe ich nur Thermometer mit abgekürzten Skalen benutzt; die Skalenteilung war gleich $^1/_5{}^0$; die Thermometer wurden mit einem Normalthermometer verglichen. Die Quecksilbersäule befand sich immer in den Dämpfen.

Für die Versuche wurden nur frisch destillierte Substanzen verwendet. Für jede Substanz wurden die Bestimmungen mindestens zweimal ausgeführt. Im experimentellen Teile werden neben den von mir erhaltenen Resultaten auch die historisch am meisten interessanten oder die zuverlässigsten Daten anderer Forscher angeführt werden.

Die Präparate von Kahlbaum sind mit dem Buchstaben (K) bezeichnet, von anderen Substanzen wird die Herkunft angegeben.

Experimenteller Teil.

1. **Methylalkohol** (K). $M = 31{\cdot}93$; Kp. $64{\cdot}5^0$ bei $B = 748{\cdot}6$ mm.

	D_4^{Kp}	$\frac{M}{D}$
Kopp (1847)[1]	0·7566	42·20
Kopp (1855)[2]	0·7513	42·50
Pierre[3]	0·7584	42·10
Landolt[4]	0·7313	42·50
R. Schiff[5]	0·7475	42·71
A. Arbusow	0·7495	42·60
A. Arbusow	0·7494	42·61

[1]) Pogg. Ann. **72**, 53. [2]) Ann. d. Chemie **94**, 287; **96**, 169.
[3]) Jahresber. **1847/48**, 61. [4]) Pogg. Ann. **122**, 547. [5]) Ann. d. Chemie **220**, 99.

2. Äthylalkohol. $M = 45.9$.

Der rektifizierte 95%ige Alkohol wurde aus dem Lager des Branntweinmonopols zu Kasan bezogen. Nach Trocknen über Kalk und Destillation über metallischem Natrium war sein Kp. = 78·1 bei $B = 748$ mm.

	D_4^{Kp}	$\frac{M}{D}$
Kopp[1]	0·7403	62·00
R. Schiff[2]	0·7381	62·18
Berechnet nach Mendelejeff[3]	0·7365	62·32
A. Arbusow	0·7378	62·21
A. Arbusow	0·7380	62·20

Die Übereinstimmung mit den Bestimmungen von R. Schiff ist sehr gut. Das durch Lossen mit Hilfe des Dilatationskoeffizienten von Mendelejeff berechnete spez. Gewicht beim Siedepunkte ist zweifellos zu klein, was darauf hinweist, dass man für höhere Temperaturen den für 0° bis 30° bestimmten Koeffizienten nicht benutzen darf.

3. Propylalkohol (K). $M = 59.87$.

Der Siedepunkt war nach Trocknen mit BaO, Destillation über metallischem Natrium und mehrmaligem Destillieren mit einem kräftigen Dephlegmator gleich 96·6° bis 96·7° bei $B = 756.5$ mm.

	D_4^{Kp}	$\frac{M}{D}$
Pierre et Puchot[4]	0·7360	81·34
Zander[5]	0·7373	81·20
R. Schiff[6]	0·7365	81·29
A. Arbusow	0·7361	81·33
A. Arbusow	0·7363	81·31

4. Isopropylalkohol. $M = 59.87$.

Da die Gewinnung von ganz reinem und wasserfreiem Isopropylalkohol mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist und da die Bestimmungen seines MV durch verschiedene Forscher nicht übereinstimmen, wurde auf seine Reindarstellung besondere Aufmerksamkeit und Sorgfalt verwendet.

Das Präparat Kahlbaum (1924 gekauft) siedete bei Anwendung eines Dephlegmators eigener Konstruktion bei 81° bis 82·4°; $D_4^{82.2} = 0.7334$. Bei Zusatz von metallischem

---

1) Ann. d. Chemie Pharm. **96**, 169.
2) Ann. d. Chemie **220**, 100.
3) Lossen, Ann. d. Chemie **214**, 105.
4) Ann. Chim. Phys. (4) **22**, 276.
5) Ann. d. Chemie **214**, 153.
6) Ann. d. Chemie **220**, 101.

Natrium färbte sich der Alkohol fast momentan dunkelgrün wie Chlorophyll, die Färbung verschwand aber bei nachfolgender Destillation. Ich habe mit den Kahlbaumschen Präparaten 25 Jahre gearbeitet und habe niemals eine derartige Erscheinung bemerkt; ich glaube, dass man sie bei Einwirkung von Natrium auf Beimengungen zurückführen muss. Das vollständig mit *BaO* getrocknete Präparat siedete bei der Destillation mit einem Dephlegmator bei 82·2° bei $B = 755·7$ mm.

Das zweite Präparat (1·5 kg) wurde von mir vor 22 Jahren durch Reduktion von Aceton (mit Bisulfit) erhalten. Während 20 Jahren benutzte ich es öfters für dieselbe chemische Operation, und zwar für die Darstellung von Alkoholat durch Einwirkung von metallischem Natrium, worauf Abdestillieren des Alkoholüberschusses im Vakuum[1] erfolgte. Ich hatte noch 0·5 kg dieses Präparates zu meiner Verfügung. Nach dem Trocknen mit frischem *BaO* siedete dieser Isopropylalkohol bei 82·3° ($B = 755·8$ mm).

	D_4^{Kp}	$\frac{M}{D}$
R. Schiff[2]	0·7413	80·76
Zander[3]	0·7231	82·81
R. Schiff[4]	0·7329	81·69
A. Arbusow (eigenes Präparat)	0·7284	82·19
A. Arbusow (eigenes Präparat)	0·7283	82·20
A. Arbusow (K)	0·7277	82·27
A. Arbusow (K)	0·7277	82·27

Bei Betrachtung dieser Zahlen findet man vollständige Konstanz meiner Werte und starke Abweichungen von denen von Zander und Schiff. Eine kritische Betrachtung ergibt folgendes: Die erste Bestimmung von Schiff ergab $D_4^{Kp} = 0·7413$ (Kp. = 82·3, $B = 763·2$ mm).

Da Zander nach der Dilatometermethode $D_4^{Kp} = 0·7231$ erhielt, also einen um fast zwei Einheiten der zweiten Dezimalen abweichenden Wert, wiederholte Schiff seine Bestimmungen und fand mit einem neuerdings sorgfältig gereinigten Präparat $D_4^{Kp} = 0·7329$, $\frac{M}{D} = 81·69$ (Kp. wiederum 82·3° bei $B = 763·2$ mm), also einen von seinem früheren und dem Zanderschen völlig abweichenden Wert. Für die Ursachen der Abweichung gibt er keine Erklärung.

Diese neue für Isopropylalkohol erhaltene Zahl veranlasste Schiff[5] auch zu einer wesentlichen Einschränkung des Gültigkeitsbereiches der

[1]) Ж **38**, 216.
[2]) Ann. d. Chemie **220**, 101.
[3]) Ann. d. Chemie **214**, 154.
[4]) Ann. d. Chemie **220**, 331.
[5]) Loc. cit., S. 287.

von ihm aufgestellten Beziehung zwischen Siedepunkt, Dichte und MV isomerer Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoffverbindungen. „Die Regel[1]), dass bei Isomeren dem höheren Siedepunkt das höhere MV entspricht, hat nur für Kohlenwasserstoffe allgemeine Gültigkeit.“

Die Ursache für die Abweichungen der Zahlen von Zander sehe ich in ungenügender Reinheit des angewandten Präparates. Siedegrenzen vor der Destillation waren 80° bis 84°, die Fraktion 82° bis 83° (ungefähr 50 g) siedete nach Behandlung mit BaO zwischen 82·7° bis 82·9°.

Beim Vergleich der von mir, Zander und R. Schiff (zweite Versuchsreihe) erhaltenen Werte ergibt sich folgendes Bild:

R. Schiff . . .	0·7329	A. Arbusow .	0·7277	R. Schiff . . .	0·7329
Zander	0·7231	Zander	0·7231	A. Arbusow .	0·7277
	0·0098		0·0046		0·0052

Wir sehen also, dass mein Wert um 0·0046 grösser als der von Zander und um 0·0052 kleiner als der von Schiff ist. Da keine zwingenden Gründe vorliegen, den Messungen von Schiff vor denen von Zander den Vorzug zu geben oder umgekehrt, so glaube ich, dass meine Werte als ungefähre Mittelwerte den wahren am nächsten kommen.

5. **Isobutylalkohol** (K). $M = 73·83$. Kp. $= 107°$ bei $B = 748·7$ mm.

	D_4^{Kp}	$\frac{M}{D}$
Pierre et Puchot[2])	0·7240	101·90
R. Schiff[3])	0·7265	101·63
A. Arbusow	0·7260	101·70
A. Arbusow	0·7260	101·70

Die Zahlen von Pierre und Puchot für das spez. Gewicht sind zu klein; ihr Alkohol hatte den Siedepunkt 108°.

6. **Isobutyljodid.** $M = 183·89$. Kp. $= 121·2°$ bei $B = 758·6$ mm.

Das von Kahlbaum bezogene Isobutyljodid ist unbefriedigend; es verändert sich stark mit der Zeit, bräunt sich und scheidet dabei auf den Gefässwänden eine harzige Schicht ab. Sein Siedepunkt ist gewöhnlich nicht konstant, sondern schwankt recht beträchtlich.

---

1) Loc. cit., S. 332.

2) Ann. Chim. Phys. (4) **22**, 306.

3) Ann. d. Chemie **220**, 102.

Aus diesen Gründen habe ich selbst ein Präparat auf gewöhnliche Weise, und zwar durch Einwirkung von Phosphortrijodid auf Isobutylalkohol, dargestellt. Die Reinigung des rohen Produktes wurde nach einer mir vor 23 Jahren durch Professor W. M. Semenoff privat mitgeteilten Vorschrift ausgeführt. Die Reinigung von dem durch Isomerisation gebildeten tertiären Butyljodid geschah durch mehrmaliges Schütteln mit destilliertem Wasser; dabei wird das tertiäre Butyljodid vollständig verseift. Nach dem Waschen und Trocknen mit geschmolzener Pottasche siedet das Präparat konstant bei 121·2° bei $B = 758·7$ mm. Das Präparat ändert sich beim Aufbewahren im Kolben aus gewöhnlichem Glase im Sonnenlichte fast gar nicht. Ich besitze ein solches Präparat, das schon zwölf Jahre lang in einem Glaskolben ohne irgendwelche Vorsichtsmassregel aufbewahrt wurde. Das Präparat hat seinen Siedepunkt nicht geändert, nur hat es die Farbe eines hellen Portweins angenommen.

Aus diesen Gründen vermutete ich von vornherein, dass meine Bestimmungen von denjenigen von R. Schiff stark abweichen würden, da sein Präparat den Siedepunkt 119.5° bis 120° hatte und dass die Differenz zwischen meinen Zahlen und denjenigen von Pierre und Puchot kleiner sein müsste.

	D_4^{Kp}	$\frac{M}{D}$
Pierre et Puchot[1]	1·4238	129·10
R. Schiff[2]	1·4335	128·28
A. Arbusow	1·4150	129·95
A. Arbusow	1·4149	129·96

Die Differenz zwischen meinen Zahlen und denjenigen früherer Forscher liegt bereits in den zweiten Dezimalen.

7. Chloroform. $M = 119·07$.

Chloroform der Chemischen Bondjugschen Werke bei Elabuga (früher Gebrüder Ouschkoff).

Nach Trocknen siedet es konstant bei 60·7° bei $B = 743·8$ mm.

	D_4^{Kp}	$\frac{M}{D}$
R. Schiff[3]	1·4081	84·56
A. Arbusow	1·4070	84·63
A. Arbusow	1·4071	84·62

Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend.

[1]) Ann. d. Chim. [4] **22**, 318.
[2]) Berl. Ber. **19**, 564.
[3]) Ann. d. Chemie **220**, 95.

8. Benzol (K). Thiophenfrei. $M = 77{\cdot}82$.

Nach der Kristallisation und dem Trocknen mit metallischem Natrium siedet es bei 79·6° bei $B = 748{\cdot}6$ mm.

	D_4^{Kp}	$\frac{M}{D}$	$\frac{M}{D}$ (moderne Atomgewichte)
Kopp[1]	0·8111	95·94	96·22
Pisatti und Paterno[2] . . .	0·8111	95·94	96·22
R. Schiff[3]	0·8111	95·94	96·22
Adrienz[4]	0·81331	95·68	95·96
Neubeck[5]	0·81297	95·72	96·00
Ramsay und Shields[6] . . .	0·8127	95·75	96·03
E. Byron[7]	0·81324	95·69	95·97
A. Arbusow	0·8137	95·64	95·91
A. Arbusow	0·8136	95·65	95·92

Bei Betrachtung der Angaben über das spez. Gewicht von Benzol fallen zwei Gruppen scharf ins Auge: die erste, die die Bestimmungen der älteren Chemiker, wie Kopp und Paterno, R. Schiff, umfasst, und die zweite Gruppe, zu der die Bestimmungen aller übrigen Chemiker gehörten.

Das kleine Molekulargewicht und das entsprechend grosse MV bei den älteren Bestimmungen kann man, wie es scheint, auf den Umstand zurückführen, dass das Benzol der älteren Forscher nicht thiophenfrei war, denn erst im Jahre 1883, als die entsprechende Arbeit von R. Schiff gerade erschien, veröffentlichte V. Meyer seine Entdeckung des Thiophens in dem Steinkohlenbenzol.

Adrienz war der erste, der das spez. Gewicht des Benzols aus Benzoesäure bei seinem Siedepunkte sehr sorgfältig bestimmte, er erhielt dabei ganz andere Resultate.

Eigentümlicherweise gibt R. Schiff[8] beim Zitieren der Arbeit von Adrienz für den Wert $\frac{M}{D}$ eine unrichtige Zahl an, und zwar 95·90 statt 95·68.

---

[1] Ann. d. Chemie **96**, 169.
[2] Jahresber. 1874, S. 368.
[3] Ann. d. Chemie **220**, 91.
[4] Berl. Ber. **6**, 441.
[5] Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 654.
[6] Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 456.
[7] Die Volumenverminderung beim Vermischen normaler Flüssigkeiten S. 41. St. Petersburg 1912.
[8] Ann. d. Chemie **220**, 91.

Die Bestimmungen von Neubeck nähern sich den Zahlen von Adrienz, und zwar $D_4^{Kp} = 0.81297$; $\frac{M}{D} = 95.72$.

Neubeck erklärt unbegreiflicherweise den Unterschied zwischen den Zahlen von Kopp und von R. Schiff einerseits und den seinigen andererseits durch den Unterschied des für die Berechnung genommenen Molekulargewichts des Kohlenstoffs und glaubt, dass die erhaltenen MV miteinander in demselben Verhältnis stehen, wie die MV des Benzols: 95·94 : 95·72 = 78 : 77·82.

Die Verhältnisse der angeführten Grössen sind in Wirklichkeit identisch, aber R. Schiff sowie Neubeck nahmen für den Kohlenstoff das Atomgewicht von Staas und dementsprechend für das Molekulargewicht des Benzols den Wert 77·82, aber nicht den Wert 78 an.

Die Ursache der Unterschiede zwischen den Bestimmungen von R. Schiff und von Neubeck ist ganz klar und hängt nicht von den angenommenen Atomgewichten ab, die identisch waren, sondern von den aus den Versuchen erhaltenen Werten des spez. Gewichtes bei dem Siedepunkte.

Die Bestimmungen von E. Byron wurden mit besonderer Sorgfalt ausgeführt, wobei er alle möglichen Versuchsfehler berücksichtigt hat. Ich halte die Bestimmungen von E. Byron für die zuverlässigsten. Er erhielt $D_4^{Kp} = 0.81324$ und $\frac{M}{D} = 95.69$.

Das von mir bestimmte spez. Gewicht von Benzol ist, wie man sieht, das grösste (und das MV das kleinste) von allen Bestimmungen und weicht nur unbedeutend von den Werten von Adrienz und E. Byron ab. Daher muss man die von mir mit Hilfe meines Apparates ausgeführten Bestimmungen auch für Benzol als sehr befriedigend ansehen.

Zusammenfassung.

1. Die MV der Flüssigkeiten werden am leichtesten und am genauesten durch die direkte Bestimmung der spez. Gewichte in in entsprechender Weise konstruierten Apparaten bestimmt.

2. Der von mir für diesen Zweck konstruierte Apparat gibt bei parallelen Versuchen sehr konstante Werte für das spez. Gewicht bei dem Siedepunkte der Flüssigkeit.

3. Die von mir erhaltenen Werte der spez. Gewichte bei den Siedepunkten für acht Substanzen haben nicht nur die besten Daten älterer Forscher bestätigt, sondern auch ermöglicht, eine Reihe von Ungenauigkeiten und Fehlern der älteren Bestimmungen zu erklären.

Über die Anwendung der Chinhydronelektrode bei der elektrometrischen Säuretitration.

Von

Andreas Klit.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 9. 27.)

Einleitung.

Die Anwendbarkeit der Chinhydronelektrode bei elektrometrischen Titrationen ist früher von mehreren Verfassern untersucht worden. So hat z. B. Kolthoff[1]) ausser Salzsäure mehrere schwache Säuren mit der Chinhydronelektrode titriert und befriedigende Resultate erreicht. La Mer und Parsons[2]) haben verschiedene schwache Säuren sowohl mit der Wasserstoffelektrode als mit der Chinhydronelektrode titriert und dabei gefunden, dass die beiden Elektroden identische p_H-Werte geben bis etwa p_H 7 bis 8. Weiter haben Auerbach und Smolczyk[3]) in einer grossen Arbeit über die elektrometrische Titration die Chinhydronelektrode für die experimentelle Untersuchung einer grossen Menge von Titrationskurven gebraucht, und sie konnten immer die Äquivalenzpunkte genau bestimmen.

Neuerdings haben Rabinowitsch und Kargin[4]) sehr verdünnte Lösungen von Oxalsäure und Essigsäure sowohl mit der Chinhydronelektrode als auch mit der Wasserstoffelektrode titriert. Die Messungen mit der Wasserstoffelektrode stimmen mit den für die Säurelösungen angegebenen Konzentrationen überein (wie diese bestimmt sind, wird nicht mitgeteilt), während bei den Titrationen mit der Chinhydronelektrode der Basenverbrauch mehrere Prozente zu hoch gefunden wurde. Bei ihren Titrationen von Oxalsäure und Essigsäure fangen

---

[1]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **42**, 186 (1923).

[2]) Journ. of Biol. Chemie **57**, 613 (1923).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 65 (1924).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **33**, 11 (1927).

die Abweichungen schon bei einem p_H-Werte an, der etwas unter 6 ist, d. h. bei einem p_H-Werte, wo die Anwesenheit von Kohlensäure sich geltend machen kann. Die Verfasser haben augenscheinlich eine äussere Verschiedenheit zwischen den beiden Elektroden übersehen. Während man bei den Bestimmungen mit der Wasserstoffelektrode immer die Flüssigkeit mit reinem Wasserstoff auslüftet, und so, während die Lösung noch sauer ist, dadurch die Kohlensäure entfernt, und später immer fernhält, wird dieses nicht bei der Chinhydronelektrode der Fall sein.

Bei der Chinhydronelektrode kann man die äusseren Verhältnisse der Wasserstoffelektrode nachahmen, wenn man während der ganzen Messung ein indifferentes Gas durch die Flüssigkeit leitet. Man erreicht dadurch dieselben Vorteile hinsichtlich der Beseitigung der Kohlensäure wie bei der Wasserstoffelektrode. Dieses habe ich bei Titrationen von 0·005 norm. Lösungen von Oxalsäure und Essigsäure direkt bestätigt. Wird nicht wie bei den unten genannten Messungen Stickstoff die ganze Zeit durch die titrierte Lösung geleitet, dann verbraucht man bei der Titration bis zum Wendepunkt der Kurven 1 bis 2% mehr Base als berechnet, und zwar so, dass um so mehr, je langsamer die Bestimmung ausgeführt wird.

Methodik der Titrationen.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Biilmann habe ich versucht, die unteren Grenzen der Konzentration und Stärke von Säuren zu finden, bei denen man die Chinhydronelektrode für die Titration noch anwenden kann. Deshalb sind Titrationen verschiedener Säuren von den Konzentrationen 0·1 norm. und 0·005 norm. mit 0·1 norm. Base mittels der Chinhydronelektrode ausgeführt worden und die dabei erreichten Resultate mit kolorimetrischen Titrationen verglichen. Für die Titrationen der 0·1 norm. Säurelösungen wurde eine gewöhnliche, in 0·1 cm³ geteilte Bürette benutzt, während bei den 0·005 norm. Säurelösungen eine in 0·01 cm³ geteilte Mikrobürette benutzt wurde. Bei den kolorimetrischen Titrationen der sehr verdünnten Lösungen von schwächeren Säuren treten leicht bedeutende Fehler ein, weshalb in diesen Fällen noch eine Berechnung der zur Neutralisation notwendigen Basenmengen ausgeführt wurde. Die 0·005 norm. Säurelösungen wurden von den 0·1 norm. Lösungen durch Verdünnung dargestellt und die benutzten Pipetten, Messkolben und Büretten wurden durch Auswägung geeicht.

Die Titrationen mit der Chinhydronelektrode wurden so einfach wie möglich ausgeführt, indem die in Fig. 1 wiedergegebene Aufstellung[1]) für die elektrometrischen Messungen benutzt wurden.

Die Säurelösung wurde in das Bechergläschen *C* pipettiert, 0·1 bis 0·2 g Chinhydron zugegeben und die blanke Platinelektrode eingesenkt. Das Potential von dieser Elektrode wurde gegenüber der von Veibel[2]) untersuchten Vergleichselektrode (einer Chinhydronelektrode, deren Elektrolyt aus 0·01 norm. HCl + 0·09 norm. KCl besteht; $p_H = 2{\cdot}03$) gemessen. Die Zwischenlösung, gesättigte Kaliumchloridlösung, war in

Fig. 1. Aufstellung für Titrationen mit der Chinhydronelektrode. *A* „Veibelelektrode"; *B* Zwischengefäss; *C* Becherglässchen mit der Säurelösung und *D* blanke Platinelektrode.

einem kleinen Elektrodengefäss *B* mit umgebogener Heberspitze angebracht. Endlich ist *A* die Veibelelektrode, deren Heberrohr in das Gefäss eingesenkt war. Um den Kohlensäurefehler zu vermeiden, wurde ein Stickstoffstrom während der ganzen Titration durch die titrierte Lösung geschickt. Der Stickstoff wurde von einer Bombe genommen und mit alkalischer Pyrogallollösung gereinigt. Ebenso wurden die Säurelösungen kohlensäurefrei dargestellt. Die Potentialmessungen

[1]) Vgl. z. B. Biilmann, Bl. **41**, 259 (1927), und Vera Lester, Journ. of agricult. Science **14**, 634 (1924).

[2]) Journ. Chem. Soc. **123**, 2203 (1923).

wurden mit einem Wolffpotentiometer mit 15000 Ohm Gesamtwiderstand und einem Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske ausgeführt. Das Galvanometer gibt einen deutlichen Ausschlag bei 10^{-9} Amp. Die Titrationen wurden in einem Zimmer ausgeführt, wo die Temperatur stets zwischen 17° und 18° C war. Während jedes Basenzusatzes wurde die Platinelektrode aus der Lösung gehoben, um nicht in Berührung mit der Base zu kommen, da das Potential sich langsam einstellt, wenn man von der basischen Seite kommt, während die Einstellung momentan ist, wenn man von der sauren Seite kommt.

Ergebnisse der Titrationen.

Die Titrationen wurden mit Lösungen von Salzsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Malonsäure, Citraconsäure und primärem Kaliumphosphat durchgeführt, sowohl in 0·005 norm. als in 0·1 norm. Lösungen, doch beim Phosphat in 0·005 mol. und 0·1 mol. Lösungen. Die Säuren sind hinsichtlich abnehmender Stärke geordnet, indem man bei den mehrbasischen Säuren mit der Dissoziationsstufe rechnet, die mittitriert worden ist, d. h. für alle die benutzten mehrbasischen Säuren die zweite Dissoziationsstufe.

Die Salzsäure, Essigsäure und das primäre Kaliumphosphat waren käufliche Präparate „pro analysi". Das Äquivalenzgewicht der Oxalsäure wurde gefunden 62·7 (63·0). Der Schmelzpunkt der Malonsäure war 134° C (135·6°)[1] und der der Citraconsäure 90° C (91°)[2]. Da die Absicht dieser Arbeit nur eine Vergleichung zwei verschiedener Titrationen von identischen Lösungen der Säuren und nicht eine Bestimmung von Konstanten ist, muss diese Reinheit der Präparate genügend sein.

In den folgenden Tabellen 1 bis 12 sind die Ergebnisse der Titrationen angeführt. In den drei Kolonnen der einzelnen Titrationen sind unter cm^3 die zugefügten Basenmengen angeführt, unter π die Potentiale der Ketten Vergleichselektrode—Titrationselektrode und unter p_H die Werte, die man von π ausrechnen kann. Die Vergleichselektrode ist der Titrationselektrode gegenüber positiv, wo nicht das entgegengesetzte durch ein Minus vor den Werten von π angedeutet ist.

Bei den 0·005 norm. Säurelösungen sind immer drei Bestimmungen, A, B und C, mit der elektrometrischen Methode ausgeführt, die unter a zu finden ist, während die kolorimetrischen Bestimmungen unter b angegeben sind. Die Resultate sind in Tabelle 1 bis 6 angeführt und

[1] Salzer, Journ. f. prakt. Chemie (2) **61**, 166 (1900).
[2] Fittig und Langworthy, Ann. d. Chemie **304**, 147 (1899).

sind auf Fig. 2 bis 7 graphisch aufgezeichnet. Für eine der drei Bestimmungen (A) ist der ganze Verlauf der Kurve gegeben, während bei den zwei anderen Bestimmungen nur der Teil der Kurven gezeichnet ist, der für die Bestimmung des Äquivalenzpunktes Bedeutung hat.

Um zu prüfen, mit welcher Sicherheit man die Ablesung des Wendepunktes auf den Kurven ausführen kann, sind die Ablesungen nicht nur von mir selbst, sondern auch von drei meiner Kollegen freundlichst ausgeführt. Die voneinander ganz unabhängig ausgeführten Ablesungen zeigen, wie man aus den Tabellen sehen wird, vorzügliche Übereinstimmungen in Tabelle 1 bis 3 (Salzsäure, Oxalsäure und Essigsäure), in Tabelle 4 und 5 (Malonsäure und Citraconsäure) noch sehr gute; in Tabelle 6 (primäres Phosphat) wird man die grössten Abweichungen (etwa 3%) bemerken. Die Variationen der Kurvenneigung sind hier so gering, dass die Ablesung sehr schwierig ist. Sie ist hier nur von einem Kollegen ausser mir gemacht worden. Die grossen Abweichungen, die in diesem Falle zwischen den Ablesungen bestehen, zeigen deutlich die Unsicherheit. Hieraus sieht man, dass die Titration von so verdünnten Phosphatlösungen mit der Chinhydronelektrode nicht leicht durchzuführen ist.

Tabelle 1.

Titration von 30 cm³ 0·005 norm. Salzsäure mit 0·1 norm. *NaOH*.

a) Elektrometrisch.

A			B			C		
cm³	π	p_H	cm³	π	p_H	cm³	π	p_H
0·000	0·0163	2·31	0·000	0·0164	2·31	0·000	0·0164	2·31
1·029	0·0464	2·83	1·053	0·0478	2·86	1·111	0·0513	2·92
1·387	0·0838	3·48	1·412	0·0917	3·62	1·435	0·0988	3·74
1·426	0·0956	3·68	1·453	0·1089	3·92	1·475	0·1255	4·20
1·464	0·1169	4·05	1·492	0·1757	5·07	1·514	0·276	6·81
1·502	0·2390	6·17	1·531	0·328	7·71	1·553	0·3372	7·87
1·541	0·3335	7·80	1·570	0·3525	8·13	1·592	0·3535	8·15
1·580	0·3525	8·13	1·609	0·3647	8·35	2·004	0·3980	8·92
1·619	0·3630	8·32	1·976	0·4070	9·08			
1·980	0·4006	8·96						

Ablesungen des Wendepunktes bei

A: 1·502; 1·501; 1·501; 1·501; Mittel 1·501 cm³.
B: 1·500; 1·500; 1·500; 1·500; Mittel 1·500 cm³.
C: 1·501; 1·501; 1·500; 1·500; Mittel 1·501 cm³.

Mittel von allen Ablesungen: **1·501 cm³**.

b) Kolorimetrisch.

Bestimmung des Äquivalenzpunktes in vier Titrationen mit Neutralrot gab: 1·504; 1·502; 1·501; 1·504: Mittel **1·503 cm³**.

Fig. 2. Titration von 0·005 norm. Salzsäure mit 0·1 norm. $NaOH$ (Tabelle 1).

Tabelle 2.

Titration von 30 cm³ 0·005 norm. Oxalsäure mit 0·1 norm. $NaOH$.

a) Elektrometrisch.

A			B			C		
cm³	π	p_H	cm³	π	p_H	cm³	π	p_H
0·000	0·0338	2·61	0·000	0·0341	2·62	0·000	0·0335	2·61
1·026	0·1064	3·87	0·938	0·0994	3·75	1·108	0·1215	4·13
1·427	0·1835	5·21	1·410	0·1765	5·09	1·396	0.1734	5·03
1·467	0·2424	6·23	1·450	0·2066	5·61	1·437	0·1957	5·42
1·506	0·3290	7·73	1·490	0·3110	7·42	1·476	0·281	6·90
1·545	0·3484	8·06	1·529	0·3410	7·93	1·515	0·3381	7·88
1·585	0·3596	8·26	1·570	0·3563	8·20	1·554	0·3543	8·17
1·953	0·4001	8·96	1·982	0·4034	9·02	1·595	0·3650	8·35
						1·968	0·4041	9·03

Ablesungen des Wendepunktes bei

A: 1·480; 1·480; 1·480; 1·479; Mittel 1·480 cm³.

B: 1·480; 1·480; 1·479; 1·480; Mittel 1·480 cm³.

C: 1·476; 1·474; 1·473; 1·473; Mittel 1·474 cm³.

Mittel von allen Ablesungen: **1·478 cm³.**

b) Kolorimetrisch.

Bestimmung des Äquivalenzpunktes in vier Titrationen mit Neutralrot gab: 1·480; 1·480; 1·480; 1·475; Mittel **1·479 cm³.**

Fig. 3. Titration von 0·005 norm. Oxalsäure mit 0·1 norm. *NaOH* (Tabelle 2).

Tabelle 3.

Titration von 30 cm³ 0·005 norm. Essigsäure mit 0·1 norm. *NaOH*.

a) Elektrometrisch.

A			B			C		
cm³	π	p_H	cm³	π	p_H	cm³	π	p_H
0·000	0·0841	3·49	0·000	0·0840	3·48	0·000	0·0843	3·49
0·182	0·1075	3·89	1·058	0·1773	5·10	1·112	0·1825	5·19
0·356	0·1243	4·18	1·380	0·2328	6·06	1·354	0·2240	5·91
0·518	0·1368	4·40	1·420	0·2620	6·57	1·395	0·2428	6·23
0·683	0·1481	4·59	1·451	0·3172	7·52	1·434	0·290	7·05
0·761	0·1537	4·69	1·491	0·3494	8·08	1·473	0·3377	7·88
1·100	0·1804	5·15	1·531	0·3635	8·32	1·512	0·3552	8·18
1·360	0·2249	5·92	1·571	0·3725	8·48	1·551	0·3653	8·36
1·397	0·2452	6·28	1·981	0·4099	9·13	1·998	0·4071	9·08
1·460	0·3337	7·81						
1·482	0·3467	8·03						
1·523	0·3604	8·27						
1·562	0·3695	8·43						
1·972	0·4070	9·08						

Ablesungen des Wendepunktes bei

A: 1·433; 1·435; 1·432; 1·433; Mittel 1·433 cm³.
B: 1·435; 1·436; 1·436; 1·436; Mittel 1·436 cm³.
C: 1·437; 1·436; 1·434; 1·437; Mittel 1·436 cm³.

Mittel von allen Ablesungen: **1·435 cm³.**

b) Kolorimetrisch.

Bestimmung des Äquivalenzpunktes in drei Titrationen mit Neutralrot gab: 1·439; 1·440; 1·439; Mittel **1·439 cm³.**

Fig. 4. Titration von 0·005 norm. Essigsäure mit 0·1 norm. *NaOH* (Tabelle 3).

Tabelle 4.

Titration von 30 cm³ 0·005 norm. Malonsäure mit 0·1 norm. *NaOH*

a) Elektrometrisch.

A			B			C		
cm³	π	p_H	cm³	π	p_H	cm³	π	p_H
0·000	0·0459	2·82	0·000	0·0455	2·82	0·000	0·0458	2·82
0·340	0·0653	3·16	1·160	0·2080	5·63	1·150	0·2074	5·62
0·410	0·0708	3·26	1·372	0·2471	6·31	1·352	0·2432	6·24
0·680	0·1133	3·99	1·411	0·2617	6·56	1·391	0·2551	6·45
0·720	0·1255	4·20	1·451	0·2861	6·98	1·431	0·2748	6·79
0·760	0·1390	4·44	1·490	0·3251	7·66	1·470	0·3105	7·41
0·800	0·1506	4·64	1·530	0·3486	8·07	1·509	0·3402	7·92
1·086	0·1991	5·48	1·570	0·3614	8·29	1·549	0·3556	8·19
1·125	0·2043	5·57	1·975	0·4055	9·05	1·589	0·3658	8·36
1·259	0·2241	5·91				1·995	0·4052	9·05
1·381	0·2516	6·39						
1·421	0·2680	6·67						
1·460	0·2970	7·17						
1·500	0·3335	7·81						
1·540	0·3525	8·13						
1·579	0·3640	8·33						
1·990	0·4064	9·07						

Ablesungen des Wendepunktes bei

A: 1·472; 1·468; 1·470; 1·472; Mittel 1·471 cm³.
B: 1·473; 1·475; 1·470; 1·474; Mittel 1·473 cm³.
C: 1·465; 1·468; 1·460; 1·463; Mittel 1·464 cm³.
Mittel von allen Ablesungen: **1·469 cm³**.

b) Kolorimetrisch.

Bestimmung des Äquivalenzpunktes in drei Titrationen mit Phenolphthalein gab: 1·480; 1·478; 1·480; Mittel **1·479 cm³**.

Fig. 5. Titration von 0·005 norm. Malonsäure mit 0·1 norm. *NaOH* (Tabelle 4).

Tabelle 5. Titration von 30 cm³ 0·005 norm. Citraconsäure mit 0·1 norm. *NaOH*.

a) Elektrometrisch.

A			B			C		
cm³	π	p_H	cm³	π	p_H	cm³	π	p_H
0·000	0·0401	2·72	0·000	0·0404	2·73	0·000	0·0403	2·73
0·328	0·0560	3·00	1·182	0·2364	6·12	1·120	0·2293	6·00
0·408	0·0621	3·11	1·380	0·2741	6·78	1·350	0·2683	6·68
0·686	0·1142	4·01	1·420	0·2873	7·00	1·389	0·2796	6·87
0·727	0·1386	4·43	1·459	0·3078	7·36	1·427	0·2951	7·14
0·766	0·1616	4·83	1·499	0·3338	7·81	1·476	0·3266	7·69
0·807	0·1771	5·10	1·547	0·3562	8·20	1·515	0·3474	8·05
1·089	0·2266	5·95	1·586	0·3651	8·35	1·553	0·3600	8·26
1·150	0·2350	6·10	1·968	0·4050	9·04	1·592	0·3685	8·41
1·371	0·2741	6·78				1·995	0·4051	9·05
1·411	0·2867	6·99						
1·450	0·3057	7·32						
1·490	0·3314	7·77						
1·530	0·3513	8·11						
1·570	0·3628	8·31						
1·609	0·3707	8·45						
2·000	0·4058	9·06						

Ablesungen des Wendepunktes bei

A: 1·478; 1·481; 1·475; 1·477; Mittel **1·478** cm³.
B: 1·482; 1·480; 1·480; 1·480; Mittel **1·481** cm³.
C: 1·474; 1·470; 1·468; 1·463; Mittel **1·469** cm³.
Mittel von allen Ablesungen: **1·476 cm³**.

b) Kolorimetrisch.

Bestimmung des Äquivalenzpunktes in drei Titrationen mit Phenolphthalein gab: 1·479; 1·480; 1·478; Mittel **1·479 cm³**.

Fig. 6. Titration von 0·005 norm. Citraconsäure mit 0·1 norm. $NaOH$ (Tabelle 5).

Tabelle 6. Titration von 30 cm³ 0·005 mol. primärem Phosphat mit 0·1 norm. $NaOH$.

a) Elektrometrisch.

A			B			C		
cm³	π	p_H	cm³	π	p_H	cm³	π	p_H
0·000	0·1596	4·79	0·000	0·1601	4·80	0·000	0·1573	4·75
0·242	0·2475	6·32	1·010	0·3060	7·33	1·009	0·3076	7·36
0·403	0·2636	6·59	1·382	0·3449	8·00	1·390	0·3463	8·03
0·604	0·2786	6·85	1·428	0·3513	8·11	1·431	0·3514	8·12
0·721	0·2865	6·99	1·461	0·3557	8·19	1·470	0·3567	8·21
0·761	0·2890	7·03	1·500	0·3611	8·28	1·509	0·3621	8·30
0·840	0·2942	7·13	1·540	0·3665	8·38	1·547	0·3672	8·39
1·047	0·3087	7·38	1·580	0·3708	8·45	1·586	0·3718	8·47
1·250	0·3269	7·69	1·980	0·4043	9·03	1·997	0·4041	9·03
1·369	0·3414	7·94						
1·407	0·3467	8·03						
1·446	0·3522	8·13						
1·485	0·3582	8·23						
1·523	0·3638	8·33						
1·562	0·3691	8·42						
1·600	0·3741	8·51						
1·803	0·3949	8·87						
1·965	0·4051	9·05						

Ablesungen des Wendepunktes bei

A: 1·473; 1·495; (Mittel 1·484 cm³).
B: 1·486; 1·443; (Mittel 1·465 cm³).
C: 1·480; 1·455; (Mittel 1·468 cm³).
(Mittel von allen Ablesungen: **1·472 cm³**.)

b) Kolorimetrisch.

Bestimmung des Äquivalenzpunktes in drei Titrationen mit Phenolphthalein gab: 1·472; 1·480; 1·476; Mittel **1·476 cm³**.

Fig. 7. Titration von 0·005 norm. primäres Phosphat mit 0·1 norm. *NaOH* (Tabelle 6).

Die Titrationen der 0·1 norm. Säurelösungen sind auf ähnliche Weise in Tabelle 7 bis 12 angeführt und in Fig. 8 graphisch gegeben. Um Platz zu sparen, ist hier für jede Säure nur eine Kurve gezeichnet, und zwar nur der Teil der Kurven, der für die Bestimmung des Äquivalenzpunktes notwendig ist. Die Kurven entsprechen den in Tabelle 7 bis 12 unter A angeführten Messungen. Wie man von den Tabellen sieht, sind die Übereinstimmungen bei den grösseren Konzentrationen immer gut.

Fig. 8. Titration mit 0·1 norm. *NaOH* von 0·1 norm. Lösungen von: *I* Salzsäure (Tabelle 7). *II* Oxalsäure (Tabelle 8). *III* Essigsäure (Tabelle 9). *IV* Malonsäure (Tabelle 10). *V* Citraconsäure (Tabelle 11). *VI* Primäres Phosphat (Tabelle 12).

Tabelle 7.

Titration von 20 cm³ 0·1 norm. Salzsäure mit 0·1 norm. *NaOH*.

a) Elektrometrisch.

A			B		
cm³	π	p_H	cm³	π	p_H
0·00	— 0·0575	1·03	0·00	— 0·0577	1·03
5·00	0·0451	1·25	15·00	— 0·0100	1·86
10·00	0·0313	1·49	18·00	+ 0·0188	2·36
15·00	— 0·0093	1·87	19·00	0·0446	2·80
18·00	+ 0·0189	2·36	19·50	0·0917	3·62
19·00	0·0449	2·81	19·66	0·252	6·39
19·40	0·0736	3·30	19·80	0·3615	8·29
19·60	0·179	5·13	20·10	0·3903	8·79
19·80	0·3645	8·34	20·40	0·4034	9·02
20·00	0·3843	8·68	21·00	0·4193	9·29
20·50	0·4077	9·09	25·00	0·464	10·07
21·00	0·4198	9·30			
25·00	0·465	10·08			

Ablesungen des Wendepunktes bei

A: 19·67; 19·68; 19·65; 19·65; Mittel 19·66 cm³.

B: 19·65; 19·65; 19·65; 19·66; Mittel 19·65 cm³.

Mittel von allen Ablesungen: **19·66 cm³**.

b) Kolorimetrisch.

Bestimmung des Äquivalenzpunktes in drei Titrationen mit Phenolphthalein gab: 19·72; 19·69; 19·69; Mittel **19·70 cm³**.

Tabelle 8.

Titration von 20 cm³ 0·1 norm. Oxalsäure mit 0·1 norm. *NaOH*.

a) Elektrometrisch.

A			B		
cm³	π	p_H	cm³	π	p_H
0·00	— 0·0328	1·46	0·00	— 0·0324	1·47
5·00	— 0·0104	1·85	4·00	— 0·0152	1·76
10·00	+ 0·0445	2·80	8·00	+ 0·0129	2·25
15·00	0·1062	3·87	12·00	0·0700	3·24
18·00	0·1405	4·46	16·00	0·1109	3·95
19·00	0·1636	4·86	18·00	0·1363	4·39
19·50	0·1889	5·30	19·00	0·1590	4·78
19·80	0·2479	6·32	19·50	0·1823	5·19
20·00	0·3637	8·33	19·70	0·2037	5·56
21·00	0·4205	9·31	20·00	0·3590	8·25
25·00	0·4734	10·23	21·00	0·4140	9·20
			24·00	0·4555	9·92

Ablesungen des Wendepunktes bei

A: 19·88; 19·86; 19·86; 19·86; Mittel 19·87 cm³.

B: 19·90; 19·88; 19·88; 19·87; Mittel 19·88 cm³.

Mittel von allen Ablesungen: **19·88 cm³**.

b) Kolorimetrisch.

Bestimmung des Äquivalenzpunktes in zwei Titrationen mit Neutralrot gab: 19·90; 19·90; Mittel **19·90 cm³**.

Tabelle 9.

Titration von 20 cm^3 0·1 norm. Essigsäure mit 0·1 norm. *NaOH*.

a) Elektrometrisch.

A			B		
cm^3	π	p_H	cm^3	π	p_H
0·00	0·0455	2·82	0·00	0·0472	2·85
6·32	0·1284	4·25	6·40	0·1307	4·29
9·96	0·1481	4·59	9·60	0·1475	4·58
17·60	0·2019	5·53	14·40	0·1738	5·04
18·40	0·2167	5·78	17·60	0·2031	5·55
19·20	0·2440	6·26	18·40	0·2179	5·80
20·00	0·3800	8·61	19·20	0·2468	6·30
20·80	0·4123	9·17	19·60	0·308	7·36
21·60	0·4266	9·42	20·00	0·3901	8·79
24·00	0·4480	9·79	20·80	0·4220	9·34
			21·60	0·4377	9·61
			24·00	0·4756	10·27

Ablesungen des Wendepunktes bei

A: 19·60; 19·60; 19·60; 19·60; Mittel 19·60 cm^3.
B: 19·59; 19·60; 19·60; 19·59; Mittel 19·60 cm^3.

Mittel von allen Ablesungen: **19·60 cm^3**.

b) Kolorimetrisch.

Bestimmung des Äquivalenzpunktes in zwei Titrationen mit Neutralrot gab: 19·54 19·60; Mittel **19·57 cm^3**.

Tabelle 10.

Titration von 20 cm^3 0·1 norm. Malonsäure mit 0·1 norm. *NaOH*.

a) Elektrometrisch.

A			B			C		
cm^3	π	p_H	cm^3	π	p_H	cm^3	π	p_H
0·00	0·0009	2·05	0·00	0·0007	2·04	0·00	0·0008	2·04
2·00	0·0173	2·33	5·00	0·0437	2·79	10·00	0·1188	4·09
4·00	0·0342	2·62	10·00	0·1178	4·07	14·00	0·1799	5·15
6·00	0·0511	2·91	15·00	0·1907	5·33	18·00	0·2249	5·92
8·00	0·0726	3·29	18·00	0·2249	5·92	19·20	0·2540	6·43
10·00	0·1149	4·02	19·00	0·2460	6·29	19·60	0·2757	6·80
12·00	0·1556	4·72	19·70	0·2816	6·91	20·00	0·352	8·13
14·00	0·1791	5·13	20·10	0·3674	8·39	20·40	0·4014	8·98
16·00	0·1989	5·47	20·50	0·4038	9·02	20·80	0·4192	9·29
18·00	0·2237	5·90	21·00	0·4236	9·36	22·00	0·4479	9·79
19·00	0·2444	6·26	22·00	0·4451	9·74	25·00	0·4907	10·53
19·50	0·2646	6·61	25·00	0·4860	10·45			
20·00	0·3435	7·98						
20·50	0·4006	8·97						
21·00	0·4202	9·31						
22·00	0·4416	9·68						
25·00	0·4802	10·35						

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Ablesungen des Wendepunktes bei

A: 20·00; 20·00; 19·99; 20·00; Mittel 20·00 cm³.
B: 20·00; 19·98; 19·98; 19·99; Mittel 19·99 cm³.
C: 20·00; 20·00; 19·99; 20·00; Mittel 20·00 cm³.

Mittel von allen Ablesungen: **20·00 cm³**.

b) Kolorimetrisch.

Bestimmung des Äquivalenzpunktes in drei Titrationen mit Phenolphthalein gab: 20·08; 20·06; 20·08; Mittel **20·07 cm³**.

Tabelle 11. Titration von 20 cm³ 0·1 norm. Citraconsäure mit 0·1 norm. *NaOH*.

a) Elektrometrisch.

A			B			C		
cm³	π	p_H	cm³	π	p_H	cm³	π	p_H
0·00	−0·0088	1·88	0·00	−0·0088	1·88	0·00	−0·0089	1·87
2·00	+0·0041	2·10	5·00	+0·0261	2·48	4·00	+0·0179	2·34
4·00	0·0181	2·34	9·00	0·0765	3·35	6·00	0·0340	2·62
6·00	0·0342	2·62	9·50	0·0933	3·65	9·30	0·0852	3·50
8·00	0·0568	3·01	10·00	0·1215	4·13	9·60	0·0969	3·71
10·00	0·1209	4·12	10·50	0·1482	4·60	9·90	0·1133	3·99
12·00	0·1820	5·18	11·00	0·1641	4·87	10·20	0·1334	4·34
14·00	0·2058	5·59	15·00	0·2166	5·78	10·50	0·1482	4·60
16·00	0·2284	5·98	19·20	0·2778	6·84	10·80	0·1599	4·80
18·00	0·2514	6·38	19·60	0·2949	7·14	14·00	0·2071	5·62
19·00	0·2711	6·72	20·00	0·341	7·93	16·00	0·2265	5·95
19·50	0·2893	7·04	20·40	0·3961	8·89	19·00	0·2707	6·72
20·00	0·343	7·97	20·80	0·4154	9·22	19·40	0·2841	6·95
20·50	0·4071	9·08	22·00	0·4434	9·71	19·80	0·3098	7·39
21·00	0·4275	9·43	25·00	0·483	10·39	20·20	0·3767	8·55
22·00	0·4499	9·82				20·60	0·4087	9·11
25·00	0·494	10·58				21·00	0·4239	9·37
						25·00	0·488	10·48

Ablesungen des Wendepunktes bei

A: 20.07; 20·07; 20·07; 20·08; Mittel 20·07 cm³.
B: 20·00; 20·01; 20·01; 20·00; Mittel 20·01 cm³.
C: 20·03; 20·03; 20·03; 20·03; Mittel 20·03 cm³.

Mittel von allen Ablesungen: **20·04 cm³**.

b) Kolorimetrisch.

Bestimmung des Äquivalenzpunktes in drei Titrationen mit Phenolphthalein gab: 20·15; 20·20; 20·15; Mittel **20·17 cm³**.

Tabelle 12. Titration von 20 cm³ 0·1 mol. primärem Phosphat mit 0·1 norm. $NaOH$.

a) Elektrometrisch.

A			B			C		
cm³	π	p_H	cm³	π	p_H	cm³	π	p_H
0·00	0·1371	4·40	0·00	0·1365	4·39	0·00	0·1370	4·40
1·00	0·2013	5·52	10·00	0·2743	6·78	15·00	0·3039	7·29
2·00	0·2201	5·84	16·00	0·3116	7·43	17·00	0·3170	7·52
5·00	0·2479	6·32	19·30	0·3671	8·39	19·10	0·3627	8·31
9·00	0·2706	6·72	19·50	0·3747	8·52	19·40	0·3756	8·53
11·00	0·2813	6·90	19·70	0·3836	8·67	19·70	0·3911	8·80
15·00	0·3053	7·32	19·90	0·3928	8·83	20·00	0·4043	9·03
18·00	0·3367	7·86	20·10	0·4001	8·96	20·30	0·4151	9·22
19·00	0·3593	8·25	20·30	0·4069	9·08	20·60	0·422	9·34
19·50	0·3782	8·58	20·50	0·4131	9·18	21·00	0·4288	9·46
19·80	0·3906	8·79	22·00	0·4416	9·68	25·00	0·4743	10·24
20·00	0·3973	8·91	25·00	0·4715	10·20			
20·19	0·4033	9·01						
20·50	0·4113	9·15						
21·00	0·4224	9·34						
25·00	0·4643	10·07						

Ablesungen des Wendepunktes bei

A: 19·67; 19·62; 19·77; 19·65; Mittel 19·68 cm³.
B: 19·75; 19·75; 19·80; 19·70; Mittel 19·75 cm³.
C: 19·60; 19·63; 19·76; 19·65; Mittel 19·66 cm³.

Mittel von allen Ablesungen: **19·70 cm³**.

b) Kolorimetrisch.

Bestimmung des Äquivalenzpunktes in drei Titrationen mit Phenolphthalein gab: 19·74; 19·77; 19·72; Mittel **19·74 cm³**.

Vergleich der Ergebnisse.

Um eine noch bessere Übersicht der Ergebnisse zu erhalten, sind diese in Tabelle 13 und 14 gesammelt.

In Tabelle 13 sind die Resultate der 0·005 norm. Säurelösungen behandelt. In den drei ersten Kolonnen sind die p_H-Werte angeführt, die zum Teil bei den Wendepunkten bzw. den Umschlagspunkten der elektrometrischen und kolorimetrischen Titrationen abgelesen sind und zum Teil nach den Formeln Bjerrums[1]) berechnet sind, unter Annahme eines Fehlers von 1⁰/₀₀, bei Citraconsäure und primärem Phosphat von 5⁰/₀₀. Bei den kolorimetrischen Titrationen von Essigsäure und den noch schwächeren Säuren sind Vergleichslösungen mit bekannten p_H benutzt worden, um den richtigen Farbton genau zu treffen.

[1]) Ahrens Samml. **21**, 123 (1915).

Man wird die auffallend niedrigen Werte des p_H bei den Wendepunkten der elektrometrischen Titrationen bemerken. Dieses wird ohne Zweifel dadurch veranlasst, dass die Kurven auf der basischen Seite sehr nach unten gedrückt sind, weil das Hydrochinon hier immer grössere Basenmengen bindet, während etwas ähnliches auf der sauren Seite nicht stattfindet.

In den nächsten drei Kolonnen ist der Verbrauch von Base angeführt, teils bei der elektrometrischen und kolorimetrischen Titration und teils nach der Berechnung, die früher besprochen worden ist. Wie man sieht, überschreiten die Abweichungen keinesfalls 1 % und betragen nur bei den schwächeren Säuren mehr als wenige Promille. Der Wert der elektrometrischen Titration von primärem Phosphat ist in Klammern gesetzt in Übereinstimmung damit, dass die Bestimmung hier sehr unsicher ist.

In der vorletzten Kolonne sind angeführt die Basenmengen, die an den Äquivalenzpunkt von dem Hydrochinon gebunden werden; sie sind in Prozenten der zur Neutralisation der Säuren entsprechenden Basenmengen angegeben. Für die Berechnung ist das Hydrochinon wie eine einbasische Säure aufzufassen, da die zweite Dissoziation nur einen ganz geringen Einfluss bei den vorhandenen verhältnismässig niedrigen p_H-Werten ausübt.

In der letzten Kolonne ist schliesslich der relative Säurefehler in Prozenten, nach Bjerrum[1]) berechnet, angeführt. In den Formeln Bjerrums zur Berechnung von p_H an den Äquivalenzpunkten und von dem relativen Säurefehler ist keine Rücksicht auf die Aktivitätsverhältnisse genommen. Doch ist es möglich, wie Bjerrum es andeutet[2]), Korrektionen leicht einzuführen. Um das zu tun, sind in den Formeln solche Werte des $p_K = -\log K$ (K ist die Dissoziationskonstante der betreffenden Säure) benutzt worden, die von K aus in der ionfreien Lösung berechnet ist, indem Rücksicht auf die Ionstärke der Titrationslösung genommen worden ist. Die Werte von p_K sind in einer späteren Tabelle angeführt (Tabelle 15).

Die Resultate der Titrationen von 0·1 norm. Säurelösungen sind in Tabelle 14 gesammelt und wie in Tabelle 13 geordnet. p_H an dem Umschlagspunkt ist für einen Titrationsfehler von 1 ‰ berechnet. Auch hier bemerkt man die auffallend niedrigen p_H-Werte der Wendepunkte der elektrometrischen Titrationen.

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie **56**, 88 (1917).

2) Loc. cit., S. 26.

Tabelle 13.

0·005 norm. Lösungen von	p_H bei Äquivalenzpunkt			Anzahl cm³ 0·1 norm. $NaOH$			Hydrochinonfehler, Proz. d. Säure	Relative Säurefehler in Proz.
	bei elektr. Titr.	bei kolor. Titr.	nach Berechnung	bei elektr. Titr.	bei kolor. Titr.	nach Berechnung		
Salzsäure	6·00	8	5·3—8·7	1·501	1·503	—	0·04	—
Oxalsäure	6·75	8	7·00—8·71	1·478	1·479	—	0·24	0·18
Essigsäure	7·10	8	7·65—8·74	1·435	1·439	1·432	0·52	0·38
Malonsäure	7·30	8·7—8·9	8·35—8·86	1·469	1·479	1·475	0·84	1·62
Citraconsäure	7·60	9·07—9·23	8·46—9·44	1·476	1·479	1·465	1·66	2·19
Primäres Phosphat[1]	8·20	9·07—9·23	9·19—9·82	(1·472)	1·476	1·469	6·60	6·31

Tabelle 14.

0·1 norm. Lösungen von	p_H bei Äquivalenzpunkt			Anzahl cm³ 0·1 norm. $NaOH$		Hydrochinonfehler, Proz. d. Säure	Relative Säurefehler in Proz.
	bei elektr. Titr.	bei kolor. Titr.	nach Berechnung	bei elekr. Titr.	bei kolor. Titr.		
Salzsäure	6·50	9	4·3—9·7	19·66	19·70	0·01	—
Oxalsäure	7·10	8	6·85—9·70	19·88	19·90	0·05	0·06
Essigsäure	7·50	8	7·63—9·70	19·60	19·57	0·13	0·14
Malonsäure	7·90	9	8·34—9·72	20·00	20·07	0·34	0·29
Citraconsäure	8·15	9·6	8·75—9·74	20·04	20·17	0·60	0·44
Primäres Phosphat[1]	8·70	9·36—9·68	9·68—10·46	19·70	19·74	1·92	1·29

Die Einflüsse des Hydrochinonfehlers und des relativen Säurefehlers wirken einander entgegengesetzt. Aus den Werten der Fehler in den Tabellen sieht man, dass sie teilweise einander kompensieren werden, so dass der grösste berechnete Fehler weniger als 1 % wird. Dieses stimmt sowohl mit der gegenseitigen Abweichung der elektrometrischen und kolorimetrischen Werte als mit der der berechneten überein.

Berechnung der Dissoziationskonstante aus diesen Titrationen.

Um zu zeigen, dass die Lage der gefundenen Titrationskurven in so guter Übereinstimmung mit den bekannten Dissoziationskonstanten ist, wie man erwarten könnte, sind die Dissoziationskonstanten berechnet, indem ich von dem gefundenen p_H bei halber Neutralisation der betreffenden Dissoziationsstufe ausgegangen bin. An diesem Punkt

[1]) Die Phosphatlösungen sind 0·005 mol. bzw. 0·1 mol.

haben die Kurven einen Wendepunkt mit Minimum der Neigung gegen die Achse des Kubikzentimeters. Die Ablesung des p_H für eine gegebene Anzahl Kubikzentimenter geschieht deshalb hier mit grösster Genauigkeit. Weiter hat dieser Punkt das Interesse, dass man (ohne Berücksichtigung der Aktivitätsverhältnisse) hier $p_H = \log K$ hat. Die folgende Berechnung ist jedoch mit Rücksicht auf die Ionstärke ausgeführt, die aus Anfangskonzentration und Volumen der Säure und aus der zugesetzten Basenmenge geschätzt werden kann, nach den Formeln Larssons[1]). Diese gelten für K_2 in zweibasischen Säuren, wozu ausser Oxalsäure, Malonsäure und Citraconsäure auch Phosphorsäure gerechnet ist, da keine bedeutende Dissoziation der dritten Stufe bei halber Neutralisation der zweiten Stufe eintritt. Die Differenz $2\beta_2 - \beta_1$ ist gleich 0·5 gesetzt (β_1 und β_2 sind die Aktivitätskonstanten der monovalenten bzw. der bivalenten Anionen). Bei den Säuren, die Larsson untersucht hat, sind die Abweichungen von 0·5 kleiner als $\pm$ 0·1. Die berechneten K_2-Werte beanspruchen keine grössere Genauigkeit; sie sollen nur, wie schon gesagt, befriedigende Übereinstimmung mit den früher bekannten Werten zeigen. Aus Tabelle 15 sieht man, dass eine solche Übereinstimmung für Oxalsäure, Malonsäure und

Tabelle 15.

	n der Säurelösung	$-\log a_H$	$-\log K$ bzw. $-\log K_2$ nach		p_K
			Berechnung dieser Titr.	Angaben der Literatur	
Oxalsäure	0·005	4·10	4·14	4·16[2])	4·00
	0·1	3·91	4·13		3·85
Essigsäure	0·005	4·69	4·71	4·74[3])	4·68
	0·1	4·65	4·71		4·64
Malonsäure	0·005	5·58	5·68	5·64[4])	5·51
	0·1	5·41	5·64		5·36
Citraconsäure	0·005	6·07	6·17	(6·62)[5])	5·94
	0·1	5·84	6·07		5·79
Phosphorsäure	0·005[7])	7·06	7·19	7·16[6])	7·00
	0·1	6·85	7·16		6·81

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **125**, 281 (1922).
[2]) Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 381 (1920).
[3]) Noyes, Kato und Sosman, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 1 (1910).
[4]) Chandler, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 713 (1908).
[5]) Smith, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 241 (1898).
[6]) Cohn, E. J., Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 173 (1927).
[7]) Die Konzentration bei Phosphorsäure ist in Molarität angegeben.

Phosphorsäure stattfindet. Was Citraconsäure betrifft, so ist die Abweichung ziemlich gross, indem K_2 dreimal grösser gefunden wird als nach der früheren Bestimmung, mit welcher man jedoch kaum vergleichen kann, da sie bei einer bedeutend höheren Temperatur (100° C) auf Grundlage einer Zuckerinversion festgestellt ist.

Die Berechnung der Dissoziationskonstanten der Essigsäure ist nach Formeln ausgeführt, die für eine einbasische Säure auf analoge Weise entwickelt sind, wie Larsson es für eine zweibasische getan hat. Nach Schreiner[1]) ist die Aktivitätskonstante gleich 0·2 gesetzt. Auch hier zeigte sich eine befriedigende Übereinstimmung.

Die Formeln, die Auerbach und Smolczyk[2]) zur Berechnung der Dissoziationskonstanten auf Grundlage der Titrationskurven entwickeln, berücksichtigen nicht die Aktivitätsverhältnisse, obgleich die Salzkonzentration etwas zu gross ist, um diese Unterlassung zu gestatten. Auf dieses macht Britton[3]) aufmerksam; er entwickelt danach selbst analoge Formeln, in welchen seiner Meinung nach keine Vernachlässigungen gemacht werden. Er hat aber die, wie es mir scheint, nicht unwesentliche Approximation eingeführt, dass die Aktivitätskoeffizienten weggelassen sind in den Ausdrücken für K_1 und K_2, wozu man bei der betreffenden Ionstärke wohl nicht berechtigt ist. Britton sucht Werte für die Dissoziationskonstante zu erlangen, die, wie er sich ausdrückt, in Übereinstimmung mit den Titrationskurven sind. Da nun die Ionstärke und damit die Aktivitätskoeffizienten sehr variieren während der Titrationen Brittons, kann es nicht erlaubt sein, wie er es macht, weit verschiedene Punkte für eine und dieselbe Berechnung anzuwenden, indem aus der Variation der Aktivitätskoeffizienten folgt, dass die „Konstanten“ einen bestimmten „Gang“ zeigen müssen.

Schlussbemerkung.

Rabinowitsch und Kargin[4]) nehmen an, dass die Säureeigenschaften des Hydrochinons sich schon in neutralen oder sogar in schwach sauren Lösungen auf der p_H-Bestimmung geltend machen können. Dieser Fehler wird dadurch veranlasst, dass das Verhältnis zwischen Hydrochinon und Chinon verändert wird, weil ein Teil des Hydrochinons von der Base gebunden ist. Bei $p_H = 8$ ist der Fehler

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **115**, 181 (1921).
[2]) Loc. cit.
[3]) Journ. Chem. Soc. **125**, 1577 (1924) und **127**, 1896 (1925).
[4]) Loc. cit.

0·003 Einheiten in p_H, und da er mit p_H abnimmt, ist er ganz bedeutungslos in neutralen und noch mehr in schwach sauren Lösungen.

Die erreichten Resultate schliessen sich eng an die von Kolthoff[1]) und La Mer und Parsons[2]) gefundenen.

Schliesslich möchte ich gern auch hier Herrn Professor Dr. Biilmann für die Anregung zu dieser Arbeit und für ihe weitere Förderung meinen herzlichen Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

1. Es ist gezeigt, dass man die Chinhydronelektrode bei Titrationen von schwachen Säuren mit 0·1 norm. Base anwenden kann, wenn die Anfangskonzentration der Säuren 0·1 norm. und $K \geqq 10^{-7}$ ist. Ist die Konzentration dagegen 0·005 norm., dann darf K nicht wesentlich kleiner als 10^{-6} sein. Während der ganzen Titration muss man einen Stickstoffstrom durch die Lösung schicken, um zu vermeiden, dass Kohlensäure fehlerhafte Resultate veranlasst.

2. Dissoziationskonstanten, die rücksichtlich der anwesenden Ionstärken auf Grundlage der bei halber Neutralisation gefundenen p_H-Werte berechnet sind, zeigen gute Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen.

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Universität.
September 1927.

Über die Überführungszahlen der Salzsäure und Pikrinsäure.

Von

Tibor Erdey-Grúz.

(Eingegangen am 4. 10. 27.)

Zum Studium der Hydratation und Solvatation der Elektrolyte in Lösungen sind ihre Überführungszahlen nicht ohne Interesse. Wir können nämlich aus der Änderung der Überführungszahl, die dieselbe durch Zusatz eines Nichtelektrolyten zur wässerigen Elektrolytlösung erleidet, auf Veränderung der Ionenbeweglichkeit schliessen. Letztere kann aber, ceteris paribus, nur durch die Veränderung des Ionenradius erfolgen. Sind nämlich K die auf die Ionen wirkende Kraft, N die Loschmidtsche Zahl, ϱ und ϱ' die Halbmesser der Ionen, η die innere Reibung, u und v die relativen Ionenbeweglichkeiten, dann ist nach A. Einstein[1])

$$u\eta = \frac{K\,96540}{6\,N\pi\varrho} = C_1, \quad v\eta = \frac{K\,96540}{6\,N\pi\varrho'} = C_2.$$

C_1 und C_2 sind Konstanten. Da die Ionenhalbmesser, abgesehen von der Hydratation, in verschiedenen Lösungsmitteln dieselben sind, besteht die Gleichung:

$$(u+v)\eta = \lambda_\infty\eta = \text{const.} = C$$

(Waldensche Regel) und die Überführungszahl

$$n = \frac{u}{u+v} = \frac{C_1}{C} = \text{const.}$$

Nach dieser von F. Krüger[2]) herrührenden Überlegung ist die Überführungszahl eines Elektrolyten in allen Lösungsmitteln dieselbe, wenn die Ionenhalbmesser sich, etwa durch Hydratation oder Solvatation, nicht ändern. Sind dagegen die Überführungszahlen in verschiedenen Medien verschieden, so ist das eine Folge der Veränderung der Ionendimensionen durch Hydratation oder Solvatation.

---

1) Ann. d. Physik **17**, 549 (1910).

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 445 (1916).

Untersucht man einen Elektrolyt, bei dem man annehmen kann, dass eines seiner Ionen weder hydratisiert, noch solvatisiert ist, so kann man aus der Änderung der Überführungszahl direkt auf die Änderung der Hydratation und Solvatation des anderen Ions schliessen, natürlich nur dann, wenn der Elektrolyt mit dem Lösungsmittel nicht chemisch reagiert. Ein solcher Elektrolyt ist die Pikrinsäure. Man kann nämlich nach Walden annehmen, dass das grosse Pikration weder hydratisiert, noch solvatisiert ist. Wir können also aus der Änderung der Überführungszahl der Pikrinsäure direkt auf die Änderung der Hydratation und Solvatation des Wasserstoffions schliessen. Messen wir dann die Überführungszahlen einer beliebigen Säure, z. B. Salzsäure in denselben Medien, so können wir auf die Änderung der Hydratation und Solvatation des Chlorions schliessen.

Es wurden deshalb die Überführungszahlen der Pikrinsäure und Salzsäure in Wasser, Äthylalkohol, Aceton, Glycerin und deren Mischungen mit Wasser, sowie in wässerigen Lösungen von Mannit, Chloralhydrat, Traubenzucker und Rohrzucker gemessen.

Die Überführungszahlen wurden mittels einer von A. L. Ferguson[1] angegebenen rein elektrometrischen Methode gemessen. Sie besteht in folgendem:

Wie bekannt, ist die EMK einer aus einem binären Elektrolyten bestehenden Konzentrationskette, wenn das Diffusionspotential nicht eliminiert ist, mit bezüglich des Kations reversiblen Elektroden:

$$E_1 = \frac{2\, n_a RT}{F} \lg \frac{c_1}{c_2} \tag{I}$$

(n_a Überführungszahl des Anions).

Sind die Elektroden bezüglich des Anions reversibel, so ist

$$E_2 = \frac{2\, n_k RT}{F} \lg \frac{c_1}{c_2} \tag{II}$$

(n_k Überführungszahl des Kations).

Wird dagegen das Diffusionspotential eliminiert, so ist

$$E = \frac{RT}{F} \lg \frac{c_1}{c_2}.$$

Hieraus folgt: $\frac{E_1}{E} = n_a, \quad \frac{E_2}{E} = n_k.$

Die direkte Messung von E stösst, wie bekannt, auf Schwierigkeiten, doch kann dies leicht aus (I) und (II) berechnet werden: Es ist, da $n_a + n_k = 1$

$$E_1 + E_2 = 2\, E.$$

[1]) Journ. Phys. Chem. **20**, 326 (1916).

E kann auch auf einem anderen Wege bestimmt werden. Stellt man nämlich zwei Ketten her, bei welchen die eine Elektrode bezüglich des Anions, die andere bezüglich des Kations umkehrbar ist, und tauchen beide Elektroden in dieselbe Lösung von der Konzentration c_1 oder c_2, und sind C_1 bzw. C_2 die elektrolytischen Lösungstensionen der Elektroden, so sind die EMK

$$E_{c_1} = \frac{RT}{F} \lg \frac{C_1 C_2}{c_1^2} \quad \text{bzw.} \quad E_{c_2} = \frac{RT}{F} \lg \frac{C_1 C_2}{c_2^2}$$

$$E_{c_2} - E_{c_1} = \frac{RT}{F} \lg \frac{c_1^2}{c_2^2} = \frac{2\,RT}{F} \lg \frac{c_1}{c_2} = 2\,E.$$

Die Übereinstimmung der auf diesen zwei verschiedenen Wegen gewonnenen E-Werte ist ein Mass der Genauigkeit der Methode.

Zu den angegebenen Messungen benötigte man Wasserstoff-, Kalomel- und Merkuropikratelektroden.

Als Wasserstoffelektrode diente eine U-Elektrode nach Michaelis[1]) mit eingeschliffenem Glasstöpsel. Dieselbe wurde nach dem loc. cit. beschriebenen Verfahren hergestellt. Nach dem Sättigen mit Wasserstoff wurde das Elektrodengefäss in einen Thermostat gebracht und dort mindestens eine Stunde lang stehen gelassen. Vor der Messung wurde an Stelle des Glasstöpsels ein mit der Lösung gefülltes, gebogenes Rohr mit Kautschukpfropfen luftblasenfrei eingesetzt. Zur Verbindung von zwei Elektroden diente ein kleines, mit der einen Elektrodenflüssigkeit gefülltes Bechergläschen, welches sich ebenfalls im Thermostat befand. Stellte man so zwei gleiche Elektroden her, so zeigten sie nie eine grössere Potentialdifferenz als 0·05 Millivolt.

Wo die Wasserstoffgaselektrode wegen ihrer reduzierenden Wirkung nicht benützt werden konnte (das heisst in Lösungen von Salzsäure in Aceton- und Chloralhydrat-Wassergemischen und in allen Pikrinsäurelösungen), wurde mit Chinhydronelektroden[2]) in mit Seitenrohr versehenen und mit Kautschukpfropfen verschliessbaren Elektrodengefässen gemessen. Das Chinhydron wurde aus Hydrochinon durch elektrolytische Oxydation hergestellt.

Zur Herstellung der Kalomelelektroden wurde reinstes Kalomel und ein Tropfen Quecksilber mit der Lösung mehrmals gut durchgeschüttelt und dekantiert, schliesslich mit der Lösung 10 bis 15 Minuten lang energisch geschüttelt, auf das im Elektrodengefäss befindliche

---

[1]) Praktikum der physik. Chemie, Berlin 1922, S. 164.

[2]) M. E. Biilmann, Ann. Chim. Phys. (9) **15**, 109 (1921); (9) **16**, 321 (1921); (9) **19**, 137 (1923); Stig. Veibel, Transact. of the Chem. Soc. **123**, 2203 (1923) usw.

Quecksilber gegossen und das Gefäss verschlossen. Wurden so Elektroden mit gleicher Lösung hergestellt, so zeigten sie zwar unmittelbar nach der Herstellung Potentialdifferenzen von einigen Zehntelmillivolt, welche aber in 2—3 Stunden immer verschwanden. Deshalb wurden die Elektroden vor der Messung über Nacht im Thermostaten gut verschlossen stehen gelassen. Nur bei konzentriertem Alkohol und Aceton konnte das nicht getan werden, weil sich mit der Zeit (vielleicht infolge chemischer Reaktion) die EMK änderte. Hier wurden die Anfangswerte der EMK als ungefähr richtig angenommen.

Die Merkuropikratelektroden wurden ganz wie die Kalomelelektroden hergestellt. Zur Herstellung des Merkuropikrates wurde Pikrinsäure in einer äquivalenten Menge einer chlorfreien Natriumbicarbonatlösung gelöst, mit schwach angesäuerter Merkuronitratlösung gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Beim Zusammenstellen der Elemente wurde darauf geachtet, dass die Grenzfläche der verschiedenen Lösungen möglichst scharf blieb.

Die EMK wurde nach der gewöhnlichen Poggendorff-Du Bois-Reymondschen Methode gemessen. Die Genauigkeit der Messung betrug in rein wässerigen Lösungen 0·05 Millivolt, in Wasser-Nichtelektrolyt-Lösungsmittelgemischen wegen des grösseren inneren Widerstandes einige Zehntelmillivolt, und in nicht wässerigen Lösungen nur einige Millivolt.

Alle Messungen wurden bei 25 ± 0·02° C ausgeführt.

Angewendet wurden Präparate von Merck und Kahlbaum, die durch Umkristallisation bzw. Destillation gereinigt wurden. Die Dichte des im Vakuum destillierten Glycerins betrug 1·2593, die des mit metallischem Calcium entwässerten Alkohols $0{\cdot}7851_4$ (25/4). Aceton hatte einen Siedepunkt von 56·2° C.

Die Konzentration der Salzsäurelösungen war 0·1 norm., bzw. 0·01 norm., die der Pikrinsäurelösungen 1%, bzw. 0·1%.

Zur Bestimmung einer Überführungszahl wurden die folgenden Ketten gemessen:

Pt_{H_2} | 0·1 norm. HCl | 0·01 norm. HCl | Pt_{H_2} . . . . E_1

Hg | Hg_2Cl_2 0·01 norm. HCl | 0·1 norm. HCl, Hg_2Cl_2 Hg . . E_2

Pt_{H_2} | 0·1 norm. HCl, Hg_2Cl_2 | Hg . . . . $E_{0\cdot1}$

Pt_{H_2} | 0·01 norm. HCl, Hg_2Cl_2 | Hg . . . . $E_{0\cdot01}$

bzw. die entsprechenden Ketten mit Pikrinsäure.

Die Resultate der Messung sind in den untenstehenden Tabellen zusammengestellt. Das Vorzeichen bezieht sich auf die oben an erster Stelle stehende Elektrode. Kolumne I enthält die Konzentration des Nichtelektrolyten in Volumprozenten ausgedrückt.

Überführungszahlen der Pikrinsäure.

I (Proz.)	E_1	E_2	$E_{0 \cdot 01}$	$E_{0 \cdot 1}$	$E_1 + E_2$	$E_{0 \cdot 1} - E_{0 \cdot 01}$	n_k	n_a	$n_k + n_a$
				Wasser.					
—	0·0091	0·0934	— 0·0804	0·0222	0·1026	0·1025	0·910	0·089	0·999
				Alkohol-Wassergemische.					
16·02	0·0079	0·0999	— 0·0834	0·0243	0·1078	0·1077	0·927	0·073	1·000
33·78	0·0080	0·0970	— 0·1063	— 0·0012	0·1050	0·1051	0·923	0·076	0·999
50·18	0·0116	0·1020	— 0·1427	— 0·0294	0·1136	0·1133	0·899	0·102	1·001
67·46	0·0238	0·0842	— 0·1506	— 0·0424	0·1080	0·1082	0·779	0·220	0·999
100	0·039	0·050	— 0·094	— 0·005	0·089	0·089	0·56	0·44	1·00
				Glycerin-Wassergemische.					
23·32	0·0084	0·1017	— 0·0854	0·0246	0·1101	0·1100	0·924	0·076	1·000
47·87	0·0069	0·1012	— 0·0800	0·0282	0·1081	0·1082	0·936	0·063	0·999
71·18	0·0062	0·1008	— 0·0766	0·0305	0·1070	0·1071	0·941	0·058	0·999
95·56	0·017	0·1084	— 0·092	0·0328	0·1254	0·1248	0·866	0·135	1·001
100	0·148	0·186	— 0·268	0·059	0·334	0·327	0·56	0·46	1·02
				Aceton-Wassergemische.					
15·70	0·008	0·033	— 0·031	0·010	0·041	0·041	0·80	0·21	1·01
33·26	0·011	0·029	— 0·044	— 0·003	0·040	0·041	0·73	0·26	0·99
				Mannitlösungen.					
9·10	0·0095	0·0998	— 0·0842	0·0254	0·1093	0·1096	0·912	0·086	0·998
19·00	0·0103	0·1123	— 0·0967	0·0259	0·1126	0·1126	0·915	0·084	0·999
				Chloralhydratlösungen.					
16·01	0·0100	0·1035	— 0·1060	0·0076	0·1135	0·1136	0·911	0·088	0·999
29·99	0·0106	0·1064	— 0·1264	— 0·0098	0·1170	0·1166	0·911	0·091	1·002
				Traubenzuckerlösungen.					
17·19	0·0116	0·0987	— 0·0809	0·0291	0·1103	0·1100	0·896	0·105	1·001
33·99	0·0142	0·1016	— 0·0835	0·0320	0·1158	0·1155	0·878	0·122	1·000
				Rohrzuckerlösungen.					
21·01	0·0104	0·1072	— 0·0918	0·0258	0·1176	0·1176	0·911	0·088	0·999
40·01	0·0088	0·1082	— 0·0889	0·0283	0·1170	0·1172	0·924	0·075	0·999

Überführungszahlen der Salzsäure.

I (Proz.)	E_1	E_2	$E_{0\cdot01}$	$E_{0\cdot1}$	$E_1 + E_2$	$E_{0\cdot1} - E_{0\cdot01}$	n_k	n_a	$n_k + n_a$
Wasser.									
—	0·0201	0·0948	— 0·5118	— 0·3968	0·1149	0·1150	0·824	0·175	0·999
Alkohol-Wassergemische.									
16·18	0·0192	0·0968	— 0·4992	— 0·3832	0·1160	0·1160	0·835	0·165	1·000
32·35	0·0169	0·0947	— 0·4858	— 0·3742	0·1116	0·1116	0·849	0·151	1·000
52·35	0·0216	0·0938	— 0·4697	— 0·3545	0·1154	0·1152	0·813	0·187	1·000
67·64	0·0275	0·0794	— 0·4402	— 0·3329	0·1069	0·1073	0·741	0·257	0·998
100	0·044	0·052	— 0·322	— 0·227	0·096	0·095	0·54	0·45	0·99
Aceton-Wassergemische.									
15·80	0·0183	0·0941	+ 0·2093	+ 0·3219	0·1124	0·1126	0·836	0·163	0·999
33·32	0·0208	0·0907	+ 0·2344	+ 0·3457	0·1115	0·1113	0·815	0·187	1·002
49·07	0·0334	0·0829	+ 0·2571	+ 0·3736	0·1161	0·1165	0·712	0·287	0·999
66·54	0·0582	0·0605	+ 0·3128	+ 0·4312	0·1187	0·1184	0·491	0·511	1·002
100	0·094	0·027	+ 0·0404	+ 0·523	0·121	0·119	0·22	0·79	1·01
Mannitlösungen.									
7·06	0·0170	0·0976	— 0·5088	— 0·3941	0·1146	0·1147	0·851	0·148	0·999
14·06	0·0178	0·0942	— 0·5040	— 0·3919	0·1120	0·1121	0·841	0·158	0·999
Glycerin-Wassergemische.									
23·50	0·0181	0·0946	— 0·4994	— 0·3868	0·1127	0·1126	0·840	0·161	1·001
47·96	0·0166	0·0944	— 0·4848	— 0·3738	0·1110	0·1110	0·850	0·149	0·999
71·32	0·0129	0·0926	— 0·4653	— 0·3593	0·1055	0·1060	0·876	0·122	0·998
94·60	0·0096	0·0924	— 0·4416	— 0·3388	0·1020	0·1028	0·902	0·093	0·995
100	0·025	0·087	— 0·403	— 0·287	0·112	0·115	0·76	0·22	0·98
Chloralhydratlösungen.									
14·99	0·0192	0·0970	+ 0·1916	+ 0·3076	0·1162	0·1160	0·835	0·166	1·001
30·98	0·0190	0·1052	+ 0·1896	+ 0·3139	0·1242	0·1243	0·846	0·152	0·998
Traubenzuckerlösungen.									
15·02	0·0209	0·0883	— 0·4970	— 0·3877	0·1092	0·1093	0·807	0·191	0·998
31·04	0·0327	0·0831	— 0·4956	— 0·3799	0·1158	0·1157	0·718	0·282	1·000
Rohrzuckerlösungen.									
21·01	0·0173	0·0960	— 0·4989	— 0·3855	0·1133	0·1134	0·847	0·153	1·000
47·00	0·0134	0·0975	— 0·4792	— 0·3681	0·1109	0·1111	0·878	0·121	0·999

Die in Aceton-Wassergemischen gemessenen Überführungszahlen der Pikrinsäure sind nicht einwandfrei, da die EMK wegen der Reduktion des Merkuropikrats nicht konstant war.

Da ein Zusammenhang der Überführungszahlen der Pikrinsäure mit der Löslichkeit derselben in den betreffenden Medien nicht aus-

geschlossen schien, wurde auch die Löslichkeit der Pikrinsäure bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde eine abgewogene Menge Pikrinsäure mit einer bekannten Menge Lösungsmittel geschüttelt, die ungelöst gebliebene Säure auf einem Kelchtrichter gesammelt, mit 50 cm^3 gesättigter wässeriger Pikrinsäurelösung ausgewaschen, abgesaugt, bei 50° C getrocknet und gewogen. Die zur Löslichkeitsbestimmung angewandten Nichtelektrolytlösungen hatten eine Konzentration 1 Mol pro Liter.

Löslichkeit der Pikrinsäure (20° C).

100 cm^3 Glycerinlösung löst . . . . 1·119 g Pikrinsäure
100 „ Mannitlösung löst . . . . 1·065 „ „
100 „ Chloralhydratlösung löst . . . . . 1·597 „ „
100 „ Traubenzuckerlösung löst . . . . 1·035 „ „
100 „ Rohrzuckerlösung löst . . . . . . 1·161 „ „
100 „ Wasser löst . . . . 1·225 „ „

Die gewonnenen Resultate könnte man etwa folgendermassen erläutern:

In alkohol- und glycerinhaltigen Pikrinsäurelösungen wächst die Überführungszahl des Wasserstoffions anfangs, nimmt dann mit zunehmendem Nichtelektrolytgehalt ab, und wird schliesslich in absolutem Alkohol und Glycerin 0·56. Da das Pikration nach unserer Annahme weder hydratisiert noch solvatisiert ist, kann der Grund der obengenannten Änderung sein, dass durch die, durch Zugabe von Nichtelektrolyten hervorgerufene Verminderung der aktiven Masse des Wassers das Wasserstoffion dehydratisiert wird. Bei höherem Nichtelektrolytgehalte bilden sich aber Ionensolvate, die wieder eine Vergrösserung des Ionenhalbmessers, und dadurch eine Verminderung der Überführungszahl bewirken. Im absoluten Alkohol und Glycerin sind die Halbmesser der beiden Ionen fast gleich.

In Lösungen der festen Nichtelektrolyte ändert sich die Überführungszahl nur wenig, da diese Lösungen höchstens 2—2·5 molar sind (eine 20%ige Lösung von Alkohol ist 4 molar).

Dass die Pikrinsäure mit den angewandten Nichtelektrolyten chemisch nicht reagiert, zeigt die Löslichkeit derselben in den betreffenden Nichtelektrolytlösungen. Diese sind von der im Wasser nicht wesentlich verschieden.

Die Überführungszahl des Wasserstoffions in alkoholischen Salzsäurelösungen zeigt qualitativ dieselbe Änderung, wie die der Pikrinsäure. Hier wird auch das Chlorion dehydratisiert, aber eine Dehydratation hat bei dem grossen Chlorion eine kleinere prozentuale

Veränderung des Volumens zufolge, als bei dem kleinen Wasserstoffion. Bei höherem Nichtelektrolytgehalte bilden sich beim Chlorion in kleinerem Masse Solvate, als beim Wasserstoffion, und daher kommt es, dass im absoluten Alkohol die Halbmesser der beiden Ionen wieder fast gleich sind. Besonders stark sinkt die Überführungszahl des Wasserstoffions im Aceton, was auf sehr starke Solvatation desselben deutet. Bei Glycerin scheint die dehydratisierende Wirkung zu überwiegen und Solvatbildung erst in den konzentriertesten Lösungen einzutreten. Ähnlich verhalten sich Mannit und Traubenzucker; beim Chloralhydrat und Rohrzucker lassen sich die Versuchsergebnisse durch deren dehydratisierende Wirkung allein deuten.

Die Messungsergebnisse lassen aber auch eine andere Deutung zu. Die mitgeteilten Überlegungen stehen nämlich im Gegensatz zu den Ergebnissen von Bjerrum, nach welchen das Wasserstoffion von allen Ionen im grössten Masse hydratisiert ist. Um die Daten von Bjerrum mit der grossen Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions in Einklang zu bringen, muss man annehmen, wie es zuerst Danneel tat, dass wir bei dem Wasserstoffion keine einfache Wanderung vor uns haben, sondern dass beim Zusammenstoss eines Wasserstoffions mit einer Wassermolekel ersteres sich an der einen Seite der letzteren anlagert und das an der anderen Seite befindliche Wasserstoffatom sich als Ion abspaltet und die Leitung übernimmt. Auf Grund meiner Ergebnisse ist diese Auffassung zulässig, sogar wahrscheinlich. Das Wasserstoffion ist nämlich im Aceton stark solvatisiert, es liegt auf der Hand anzunehmen, dass dasselbe auch im Wasser der Fall ist, und nur die spezielle Art der Wanderung die grosse Beweglichkeit vortäuscht. In reinem Aceton aber, wo es keine Gelegenheit zu dieser Grotthusschen Art der Wanderung gibt, ist die Überführungszahl des Wasserstoffions, entsprechend seiner, von der grossen Solvatation verursachten kleinen Beweglichkeit, klein. Das Wasserstoffion kann auch im Alkohol sehr stark solvatisiert sein, und die beobachtete nicht zu kleine Überführungszahl ($n_k = 0{\cdot}54$) kann dadurch zustande kommen, dass auch hier die Grotthussche Art der Wanderung, wenn auch in viel kleinerem Masse wie im Wasser, möglich ist. Es gibt nämlich Anzeichen dafür, dass Alkohol ein Wasserstoffion abspalten kann. Dass die Überführungszahl des Wasserstoffions erst in den konzentrierten Nichtelektrolytlösungen (über 50%) zu sinken beginnt, hat ihren Grund vielleicht darin, dass die Wirkung der Verminderung der Zahl der Wassermolekeln durch die etwaige Aufspaltung der assoziierten Wassermolekeln in einfache kompensiert wird.

Zusammenfassung.

Es wurden die Überführungszahlen der Pikrinsäure und Salzsäure in Wasser, Äthylalkohol, Aceton und Glycerin und in deren Mischungen mit Wasser, sowie in wässerigen Lösungen von Mannit, Chloralhydrat, Traubenzucker und Rohrzucker bestimmt.

Es wurde ein Versuch gemacht, die Änderung der Überführungszahlen durch die Änderung der Hydratation bzw. Solvatation qualitativ zu erläutern.

Vorliegende Arbeit wurde im III. chem. Institut der Budapester Königl. ungar. Pázmány-Péter-Universität ausgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. G. **Buchböck**, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, sage ich für seine wertvollen Ratschläge und seine weitgehende Unterstützung auch an dieser Stelle wärmsten Dank.

Die Gestalt der Kohlensäuremolekel.

Von

K. L. Wolf.

(Eingegangen am 8. 10. 27.)

Als Modell für die CO_2-Molekel kommen drei Formen in Betracht: die Dreiecksform (ähnlich wie bei H_2O), die gestreckte symmetrische (bei der also das C-Atom von beiden O-Atomen gleichweit entfernt ist) und die gestreckte unsymmetrische Form. Die letztere, die unsymmetrische Stabform, ist nach Hund[1]) nicht stabil. Eine eindeutige Entscheidung zwischen den beiden anderen Modellen steht dagegen, trotz einer Reihe diesbezüglicher kritischer Untersuchungen, noch aus. Während nämlich Schäfer und Philipps[2]) sowie Dennison[3]) sich für die gewinkelte Gestalt aussprechen, treten Eucken[4]) und Barker[5]) für die Stabform ein. Eine endgültige Widerlegung der einen, eine Bestätigung der anderen dieser Auffassungen lässt sich, wie im folgenden gezeigt werden soll, treffen, wenn man neue Messungen der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und die bisher nicht beachteten Dispersionsmessungen im Ultraroten mit den schon früher (für und gegen) angeführten Argumenten kombiniert. Es sind dementsprechend sowohl die schon bekannten, wie auch die neu hinzutretenden Argumente im folgenden einheitlich zusammengestellt.

Die Tatsache, dass Röntgenstrahlenuntersuchungen an fester Kohlensäure zeigen, dass die CO_2-Molekel im festen Zustand gestreckt ist[6]), macht es zunächst wahrscheinlich, dass auch der gasförmigen Kohlensäure die gestreckte Gestalt zuzuschreiben ist. Zwar glauben Schäfer und Philipps[2]) diesem Umstand keine Bedeutung beilegen zu sollen, da kein Anhaltspunkt dafür bestehe, ob sich nicht doch die Gestalt der Molekel beim Übergang in den anderen Aggregatzustand ändert.

---

[1]) Zeitschr. f. Physik **31**, 81 (1924).

[2]) Zeitschr. f. Physik **36**, 641 (1926).

[3]) Phil. Mag. (7) **1**, 191 (1926).

[4]) Zeitschr. f. Physik **37**, 714 (1926).

[5]) Astrophys. Journ. **55**, 391 (1922).

[6]) J. de Smedt und W. H. Keesom, Proc. Amsterdam **27**, Nr. 5/6 (1924); H. Mark, Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 523 (1925); H. Mark und E. Pohland, Zeitschr. f. Krist. **61**, 293 (1925).

Demgegenüber macht aber Eucken geltend, dass eine Gestaltsänderung bei der Sublimation insofern unwahrscheinlich ist, als der festen Kohlensäure ein ausgesprochenes Molekülgitter zukommt, bei dem der Zusammenhalt der einzelnen Gitterbestandteile, der Moleküle, grössenordnungsmässig viel kleiner ist, als die Kraft zwischen den einzelnen Atomen des Moleküls, die doch für die Gestalt letzten Endes massgebend sein sollten. Ein Beweis für eine der beiden in Frage stehenden Formen kann von der festen Kohlensäure aus demnach nicht überzeugend geführt werden, wenn auch die Argumentation Euckens überzeugender erscheint.

Dagegen spricht das Verhalten der Molekularwärme der Kohlensäure sehr stark für die Stabform. C_v konvergiert nämlich bei tiefen Temperaturen nicht etwa auf den Wert 5·955, wie er für dreiatomige gewinkelte Moleküle zu erwarten ist, sondern gegen den, einer völlig gestreckten Molekel zukommenden Wert 4·96 Cal., wie ihn auch einfache zweiatomige Moleküle zeigen[1]).

Dieses Argument für die gestreckte Form wäre auch wohl hinreichend beweisend, wenn nicht aus Untersuchungen über die Ultrarotabsorption und über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von CO_2-Gas der Annahme der Stabform Schwierigkeiten zu erstehen schienen. Im Falle der geradlinig, symmetrisch gebauten Molekel sind nämlich in Absorption nur zwei starke ultrarote Grundfrequenzen zu erwarten, da die eine der drei dem gewinkelten Modell zukommenden Grundschwingungen — wie Eucken zeigt, die mittlere — bei dem gestreckten Modell aus Symmetriegründen optisch inaktiv, also nicht direkt beobachtbar ist. Es handelt sich dabei um die symmetrische Schwingung der beiden O-Atome gegen das C-Atom[2]). Alle übrigen (schwachen) Absorptionsfrequenzen sind als Kombinations- und Oberschwingungen dieser drei optischen aktiven bzw. der zwei optisch aktiven und der einen optisch inaktiven Grundfrequenzen anzusehen.

Nun sind bei Kohlensäure schon längst drei starke Absorptionsfrequenzen bekannt: bei 2·72, 4·25 und 14·7 μ[3]). Diese, die relativ zu

---

[1]) A. Eucken, loc. cit.; Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 159 (1921); Jahrb. d. Rad. **16**, 361 (1920).

[2]) Nur wenn das C-Atom nicht in der Mitte zwischen den beiden O-Atomen sässe, wäre diese Schwingung bei dem gestreckten Molekül optisch aktiv. Doch ist dieser Fall, wie bereits erwähnt, aus Stabilitätsgründen auszuschliessen. Unter der gestreckten Form ist dementsprechend im folgenden stets die symmetrische Stabform verstanden.

[3]) Auf die Struktur dieser Banden braucht hier nicht eingegangen zu werden. Siehe dazu Schäfer und Philipps, loc. cit.; E. v. Bahr, Verh. d. D. Physik. Ges. **15**, 1150 (1913); E. F. Barker, loc. cit.; Burmeister, Verh. d. D. Physik. Ges. **15**, 610 (1923); G. Herz, Verh. d. D. Physik. Ges. **13**, 617 (1911).

allen übrigen sehr stark erscheinen, sehen **Schäfer** und **Philipps** als die drei der gewinkelten Molekel zukommenden Grundfrequenzen an. Wir wollen sie, gemäss deren Auffassung im folgenden mit ν'_1 (2·72), ν'_2 (4·25) und ν'_3 (14·7) bezeichnen. Mit ihrer Hilfe kann **Schäfer** alle anderen beobachteten Frequenzen erklären. Eine Darstellung der Wellenlängen der beobachteten Absorptionsstellen gelingt aber auch **Eucken**[1]) unter Zugrundelegung des gestreckten Modells. Als in Absorption auftretende, starke Grundfrequenzen sieht er nur die beiden Banden bei 4·25 und 14·7 μ an, also ν'_2 und ν'_3 nach **Schäfer** und **Philipps**, die wir, wenn es sich um die Auffassung von **Eucken** handelt, ν_1 und ν_3 nennen wollen. Als ν_2 ist bei dieser Bezeichnung die in Absorption nicht unmittelbar auftretende optisch inaktive Frequenz bezeichnet, die sich nur in Kombinationsschwingungen bemerkbar macht. Ihre Schwingungszahl muss nach **Eucken** zwischen der von ν_1 und ν_3 liegen, und zwar sollte $\lambda_2 = \sqrt{\frac{m_{CO_2}}{m_C}} = 1{\cdot}9$ mal grösser sein, als die kürzeste Grundwellenlänge λ_1 (4·25), also gleich 7·9 μ. ν'_1 nach **Schäfer** und **Philipps** (2·72) lässt sich in **Euckens** Schema ausgezeichnet einordnen, wenn man es als Summationston $\nu_1 + \nu_2$ ansieht. Nach **Eucken** sind also die stärksten intramolekularen Eigenfrequenzen folgendermassen zu erklären:

4·25 μ (ν_1) als unsymmetrische und daher optisch stark aktive Schwingung, bei der in erster Linie das *C*-Atom gegen die beiden *O*-Atome schwingt:

$$\bigcirc \leftarrow \circ \bigcirc .$$

14·7 μ (ν_3) als optisch aktive Schwingung des *C*-Atoms senkrecht zu der bzw. um die Verbindungslinie der beiden *O*-Atome (Kreisschwingung):

$$\bigcirc \;\overset{\uparrow}{\circ}\; \bigcirc .$$

2·72 μ ($\nu_1 + \nu_2$) als Summationsfrequenz der stark aktiven Schwingung ν_1 und der inaktiven Schwingung ν_2, welch letztere durch die symmetrische Schwingung der beiden *O*-Atome gegen das *C*-Atom verursacht wird:

$$\bigcirc \rightarrow \circ \leftarrow \bigcirc .$$

Die Mannigfaltigkeit der anderen beobachteten Banden kann **Eucken** erklären, indem er berücksichtigt, dass die Schwingungen

[1]) Zeitschr. f. Physik **37**, 714 (1926).

nicht streng harmonisch sind und dementsprechend bei der Bildung der Kombinations- und Oberschwingungen die einfache Formel

$$\nu = \sum \nu_x (m_x - n_x)$$

durch quadratische Glieder ergänzt.

Die Berechnung der beobachteten Wellenlängen gelingt also unter Zugrundelegung jedes der beiden Modelle. Dagegen ergeben sich einige Unstimmigkeiten in den Intensitätsverhältnissen, bald mit der einen, bald mit der anderen Anordnung. Im Sinne der Euckenschen Auffassung und gegen die von Schäfer und Philipps spricht die Tatsache, dass die Bande bei 4·25 μ in Absorption stärker auftritt als die bei 2·72 μ, die nach Schäfer und Philipps die stärkere sein sollte. Im Sinne Euckens liegt auch das Fehlen von Oberschwingungen von ν_3, da dieses als Kreisschwingung nach dem Korrespondenzprinzip keine Oberschwingungen besitzen sollte. Gerade hier entstehen aber bei der anderen Auffassung Schwierigkeiten. Für das gewinkelte Modell machen dagegen Schäfer und Philipps geltend, dass „die drei Banden ν_1', ν_2' und ν_3' relativ zu allen übrigen so stark sind, dass man zwar die anderen Schwingungen als Kombinationsschwingungen dieser drei betrachten darf, dass es aber schlechterdings unverständlich wäre, wollte man eine dieser drei stärksten Frequenzen anders werten als die beiden anderen". Dies Argument, auf das sich die Auffassung von Schäfer und Philipps hauptsächlich stützt, beruht aber auf nicht ausreichenden Angaben über die Intensitätsverhältnisse, da genaue quantitative Messungen meines Wissens nicht vorliegen. Solch exakte quantitative Aussagen lassen sich jedoch auf indirektem Wege, nämlich mit Hilfe der vorliegenden Dispersionsmessungen, gewinnen. Gemäss der Dispersionstheorie wird ja anomale Dispersion überall dort beobachtet, wo selektive Absorption auftritt. In der Dispersionsformel

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \tag{1}$$

in welcher die ν_i die Absorptionsfrequenzen sind, kommt die Stärke der einzelnen Absorptionsstellen quantitativ in dem zugehörigen Zähler zum Ausdruck, da $C_i = \frac{e^2 N}{\pi m} p_i$ ist, worin die p_i (klassisch) die Zahl der Resonatoren pro Molekül oder (quantentheoretisch) die Übergabewahrscheinlichkeiten ausdrücken, also direkt die Intensität der entsprechenden ν_i zum Ausdruck bringen. Die zahlreich vorhandenen genauen Dispersionsmessungen an CO_2 (im Bereich von 1800 ÅE bis 14 μ) zeigen tatsächlich starke anomale Dispersion bei 4·25 und 14·7 μ.

Dagegen ist bei 2·72 kaum eine Anomalie bemerkbar[1]. Rechnerisch dargestellt wird die Dispersion von CO_2 im ganzen gemessenen Bereich, wie Verfasser gemeinsam mit Herrn Fuchs demnächst ausführlicher zeigen wird, durch die Formel:

$$n-1\,^{2)} = \frac{7{\cdot}3205 \cdot 10^{27}}{17341{\cdot}6 \cdot 10^{27} - \nu^2} + \frac{8{\cdot}2060 \cdot 10^{25}}{4108{\cdot}8 \cdot 10^{27} - \nu^2} + \frac{1{\cdot}1676 \cdot 10^{23}}{4{\cdot}845 \cdot 10^{27} - \nu^2} + \frac{8{\cdot}1742 \cdot 10^{21}}{0{\cdot}405 \cdot 10^{27} - \nu^2} \quad (II)$$

$$\begin{array}{llll} \lambda_1 = 720{\cdot}4 \text{ ÅE} & \lambda_2 = 1480{\cdot}0 \text{ ÅE} & \lambda_3 = 4{\cdot}31\,\mu & \lambda_4 = 14{\cdot}91\,\mu \\ p_1 = 6{\cdot}716 & p_2 = 0{\cdot}0753 & p_3 = 1{\cdot}729 & p_4 = 0{\cdot}121; \end{array}$$

λ_1 und λ_2 sind kurzwellige, also durch Elektronen bedingte Absorptionsfrequenzen, die vermutlich der ersten Molekülanregung der Kohlensäure[3] und dem Schwerpunkt des an die vollständige Ionisierung[4] anschliessenden kontinuierlichen Spektrums zugeordnet werden müssen[5] und hier nicht weiter behandelt werden sollen. Den beiden starken ultraroten Absorptionsfrequenzen kommen die p-Werte 1·72 und 0·12 zu[6], während der p-Wert der Bande bei 2·72 so klein ist, dass das Glied selbst bei 2 und 3 μ, wo also der Nenner $(\nu^2_{2\cdot72} - \nu^2)$ schon sehr klein ist, gegen die anderen beiden vernachlässigt werden darf. Das zeigt, dass die Bande bei 2·72 trotz ihrer relativ grossen Stärke gegenüber anderen schwachen ultraroten Absorptionsstellen doch keineswegs mit den Banden 4·25 und 14·7 bezüglich der Intensität von gleicher Grössenordnung ist.

Die Einwände, die auf Grund der Intensitätsverhältnisse gegen die eine bzw. gegen die andere der beiden Auffassungen gemacht wurden, können also auf Grund der Dispersionsformel dahin berichtigt werden, dass die Bande bei 2·72 μ, die nach Schäfer und Philipps die stärkste sein sollte, nicht nur etwas, sondern erheblich weniger intensiv ist als die beiden anderen. Der diesbezügliche Einwand gegen die Auffassung von Schäfer und Philipps gewinnt damit an Gewicht, während gleichzeitig der auf Annahme annähernd gleicher Intensitäten der drei Banden beruhende Einwand gegen die Deutung von 2·72 als Kombinations-

---

[1] Torsten Wetterblatt (Diss. Upsala 1924), der bis sehr nahe an 2·72 μ herangeht, findet in allernächster Nähe eine schwache Anomalie. Die von ihm angegebene Formel ist nicht ausreichend.

[2] Bei Gasen ist $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ durch $\frac{2}{3}\,(n-1)$ ersetzbar.

[3] Entsprechend der von Lyman, Astroph. Journ. **27**, 87 (1908), bei 1300 bis 1600 ÅE beobachteten Adsorption.

[4] S. Mackey, Phil. Mag. **46**, 828 (1923); Phys. Rev. **24**, 319 (1924).

[5] Herzfeld und Wolf, Ann. d. Physik **76**, 71 und 567 (1925); Zeitschr. f. Physik **34**, 345 (1925); nach Unsöld, Ann. d. Physik **82**, 355 (1927), kommt eventuell noch eine andere Deutung in Frage.

[6] Nach der von Wetterblatt angegebenen Formel 1·97 und 0·16.

schwingung entkräftet wird. An wesentlichen Einwänden steht also der Deutung der ultraroten Absorptionsbanden im Sinne der gestreckten Molekel nichts mehr im Wege, während ihrer Deutung auf Grund der gewinkelten Molekel die bereits früher erhobenen Einwände unverändert oder sogar verstärkt entgegenstehen.

Die Deutung der Ultrarotabsorption auf Grund der stabförmigen Molekel erscheint damit gesichert. Wir kommen zur Frage nach dem Dipolmoment der Kohlensäure. Die Molekularpolarisation $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{d}$ ist bei „normalen“ Stoffen bekanntlich allein durch Verschiebung von elektrischen Ladungen innerhalb des Moleküls in einem äusseren elektrischen Feld hervorgerufen und demnach temperaturunabhängig. Bei solchen Stoffen dagegen, die, wie H_2O, HCl, Alkohol usw. bereits ohne Einwirkung eines äusseren elektrischen Feldes ein Dipolmoment haben, bei denen also der Schwerpunkt der positiven und negativen elektrischen Ladung innerhalb des Moleküls nicht zusammenfallen, kommt zu der durch das äussere Feld hervorgerufenen temperaturunabhängigen Polarisation noch ein temperaturabhängiger Anteil, der durch die von der Wärmebewegung beeinflusste Richtung der festen Dipole im elektrischen Feld verursacht wird. Die Gesamtpolarisation setzt sich dann nach Debye[1]) gemäss der Gleichung

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{d}=\frac{a}{T}+b \tag{III}$$

aus beiden Anteilen zusammen. Darin bedeutet b den temperaturunabhängigen, allein durch innermolekulare Ladungsverschiebungen im äusseren Feld bedingten Anteil, während

$$a=\frac{4\pi}{3}N\frac{\mathfrak{p}^2}{3k}$$

ist (N = Loschm. Zahl, $\mathfrak{p}$ = Dipolmoment). Messung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante sollte also auch bei Kohlensäure die Bestimmung eines eventuell vorhandenen Dipolmoments gestatten und damit einen weiteren Beitrag liefern zur Frage nach der Gestalt der Kohlensäuremolekel, da Kohlensäure, falls das Molekül gewinkelt ist, ein Dipolmoment haben müsste, anderenfalls aber dipolfrei sein sollte. Frühere experimentelle Untersuchungen schienen die Existenz eines Dipolmoments zu erweisen. Doch waren die angegebenen Werte etwa 5 bis 10mal kleiner als der bei Wasser beobachtete, so dass schon sehr grosse experimentelle Anforderungen gestellt werden.

[1]) Siehe den Artikel Debyes im Handb. d. Rad., Bd. 6.

Die mangelnde Übereinstimmung[1]) zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Beobachter ist aus diesem Umstand zu erklären[2]). Die genauen Messungen von Zahn[3]) führen neuerdings zu dem Ergebnis, dass das vollkommene Fehlen eines Dipolmoments infolge der unvermeidlichen Messfehler ebensogut mit den Messungen vereinbar ist wie der von ihm angegebene kleine Wert. Von einem experimentellen Nachweis des Dipolmoments von CO_2 kann sonach keine Rede mehr sein.

Eine Bestätigung erhalten die Resultate von Zahn durch die Berechnung der Dielektrizitätskonstante mit Hilfe der Dispersionsformel. Nach Gleichung (I) und (III) ist nämlich

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{d} = b = \sum \frac{C_i}{\nu_i^2} \text{ für } a = 0. \tag{IV}$$

Bei dipolfreien Substanzen gestattet also die Dispersionsformel eine Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten sofern nur sämtliche starken ultravioletten und ultraroten Eigenfrequenzen in der Formel berücksichtigt sind. Da Gleichung (II) die Dispersion der Kohlensäure bis zur Bande 14·7 μ darstellt und im Gebiete längerer Wellen (bis 300 μ) nach Messungen von Rubens weitere Absorptionsbanden nicht mehr auftreten, müsste eine Extrapolation von Formel (II) auf unendlich lange Wellen im Falle der Dipolfreiheit von CO_2 eine Berechnung der Dielektrizitätskonstante ermöglichen. Die Extrapolation führt zu dem Wert

$\varepsilon = 0{\cdot}000975 \pm 3$, die Beobachtung[3]) zu $\varepsilon = 0{\cdot}000976 \pm 10$,

d. h. aber, dass der Kohlensäure kein oder nur ein sehr kleines Dipolmoment zukommt[4]).

Damit dürfte der letzte Einwand, der gegen die gestreckte Molekelform erhoben wurde, als nicht erwiesen gelten, während alle übrigen besprochenen Erscheinungen übereinstimmend im Sinne der symmetrischen Stabform sprechen, die somit als hinreichend gesichert gelten darf.

---

[1]) Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 14 (1914), gibt als Grösse des Dipolmoments $0{\cdot}303 \pm 0{\cdot}145 \cdot 10^{-18}$ an; Weight, Physik. Zeitschr. **22**, 643 (1921), $0{\cdot}142 \cdot 10^{-18}$; v. Braunmüls, Physik. Zeitschr. **28**, 141 (1927), $0{\cdot}15 \cdot 10^{-18}$ und Zahn, Phys. Rev. **27**, 455 (1926), auf Grund seiner sehr genauen Messungen als Eventualwert $0{\cdot}06 \cdot 10^{-18}$.

[2]) Spuren v. Wasserdampf ($\mathfrak{p} = 1{\cdot}87 \cdot 10^{-18}$) können z. B. schon merkliche Fehler bedingen.

[3]) Phys. Rev. **27**, 455 (1926).

[4]) Das Dipolmoment ist auf Grund dieser Übereinstimmung natürlich noch nicht als exakt gleich 0 erwiesen, da die Genauigkeit der Extrapolation und der Zahnschen Messung die Existenz eines kleinen Dipolmoments immer noch zulassen. Der extrapolierte Wert ε' und der tatsächliche ε können ja immer noch um etwa 10 Einheiten der letzten Stelle differieren. Die Grösse des möglichen Dipolmoments berechnet sich aus dieser Differenz auf Grund der Beziehung $\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{3}\frac{M}{d} \cdot T = a = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \frac{\mathfrak{p}^2}{3k}$ zu maximal $10{\cdot}15 \cdot 10^{-18}$.

Königsberg, Chemisches Universitätsinstitut. September 1927.

Der Wirkungsquerschnitt von Gasmolekülen in der chemischen Kinetik.

Von

G. Kornfeld.

(Eingegangen am 12. 10. 1927.)

In einer eingehenden Untersuchung über Stosswahrscheinlichkeiten hat Nordheim[1]) gezeigt, dass für die Energieübertragung bei Stössen zwischen Atomen bzw. Molekülen Wirkungsquerschnitte massgebend sein können, die wesentlich grösser sind als die Querschnitte, die sich für elastische Stösse ergeben. Nach den auf dem Korrespondenzprinzip fussenden Betrachtungen wird ein Molekül ein anderes über um so grössere Distanzen in einen höheren Anregungszustand versetzen können, je höhere Beträge der dazu erforderlichen Energie es seiner inneren Energie entnehmen kann, je geringer also der Bruchteil an kinetischer Energie ist, der in Anregungsenergie verwandelt wird.

Für den Grenzfall, bei dem die aufzunehmenden und abzugebenden Beträge an innerer Energie gleich sind, liegen nun experimentelle Untersuchungen vor und zwar über die Depolarisation des Resonanzlichts von Quecksilber[2]) und von Natrium[3]). Im ersten Falle errechnete Schütz für den Wirkungsradius der Quecksilberatome den zehnfachen Wert des gaskinetischen, während Datta bei seinen Untersuchungen für die D-Linienresonanz das Verhältnis des Wirkungsradius zum gaskinetischen sogar zu 10^4 feststellte; allerdings entspricht der D-Linie auch eine besonders grosse Übergangswahrscheinlichkeit.

Es ist nun selbstverständlich, dass sich diese Veränderlichkeit des Wirkungsquerschnitts auch in der chemischen Kinetik ausprägen muss und zwar überall dort, wo es sich nicht um eine Umsetzung zwischen den Molekülen, sondern um eine Energieübertragung bzw. Feldbeeinflussung handelt.

---

[1]) Zeitschr. f. Physik **36**, 496 bis 539 (1926).

[2]) W. Schütz, Zeitschr. f. Physik **35**, 260 bis 275 (1925).

[3]) Untersuchung von Datta, zitiert bei J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stösse, Springer, Berlin 1926, S. 243.

I.

So erscheint für die Betrachtung monomolekularer Reaktionen die Berücksichtigung des Wirkungsquerschnitts unumgänglich notwendig. Von Arrhenius[1]) stammt die Vorstellung, dass ein verhältnismässig kleiner Teil der Moleküle „aktiviert" sei und dass ein bestimmter Bruchteil davon jeweils reagiere. Der Maxwellschen Verteilung entsprechend ist dann für verschiedene Temperaturen die Zahl der aktivierten und daher auch die Zahl der reagierenden Moleküle verschieden und man kann umgekehrt aus dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit die Aktivierungswärme berechnen. Der Bruchteil aller Zusammenstösse, bei denen eine Energie übertragen wird, die gleich oder grösser ist als die Aktivierungsenergie, gibt dann die Zahl der in der Zeiteinheit aktivierten Moleküle an, und die Zahl der reagierenden Moleküle darf keinesfalls grösser sein, wenn die Arrheniussche Vorstellung aufrecht erhalten werden soll.

Die Prüfung an der Erfahrung ist erst in wenigen Fällen erfolgt. Die am häufigsten und gründlichsten untersuchte Reaktion ist wohl der Zerfall des Stickstoffpentoxyds. Da zeigte es sich zunächst, dass von 700 mm Druck[2]) bis herunter zu **0·25** mm[3]) die Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen Reaktion konstant blieb, und neuerdings hat Hibben[4]) den Bereich bis **0·0018** mm ausgedehnt. Die aus der Maxwellschen Verteilung errechnete Zahl der aktivierenden Zusammenstösse ist aber, zumal bei den geringen Drucken, sehr viel kleiner als die Zahl der reagierenden Moleküle. Zur Umgehung dieser Schwierigkeit sind verschiedene Wege eingeschlagen worden: Zunächst sollte gemäss den Theorien von Lewis und Perrin die Aktivierung nicht durch Zusammenstösse, sondern durch Strahlung erfolgen, wobei die Frequenz der Strahlung der Aktivierungsenergie von 24700 cal. entsprechen müsste, ihre Wellenlänge demnach im Ultrarot bei 1·16 μ zu suchen wäre. Strahlung dieser Wellenlänge beeinflusst aber den Zerfall nicht und wird auch nicht merklich absorbiert[5]). Ausserdem wäre die Zahl der durch einen schmalen Frequenzbereich aktivierten Moleküle noch viel geringer. Tolman[6]) hat darum vorgeschlagen, mit einem breiten Frequenzbereich

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 226 bis 248 (1889).

[2]) F. Daniels und E. H. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 53 bis 71 (1921).

[3]) H. S. Hirst und E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. **109**, 526 bis 540 (1925).

[4]) Proc. Nat. Acad. Sc. (Washington) **13**, 626 bis 632 (1927).

[5]) F. Daniels und E. H. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 71 bis 81 (1921); ferner F. Daniels, Journ. Amer Chem. Soc. **48**, 607 bis 615 (1926).

[6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1543 bis 1553 (1925); ferner Statistical Mechanics with Applications to Physics and Chemistry, Amer. Chem. Soc. Monogr. Ser. 1927, 259 bis 285.

zu rechnen, doch erscheint der wichtigste Einwand, die Einflusslosigkeit auch eines breiten Frequenzgebiets, dadurch nicht entkräftet, und Hibben konnte auch bei anderen Gasreaktionen, entgegen den theoretischen Erwartungen, die Wirkungslosigkeit starker Ultrarotbestrahlung nachweisen. Von Thomson[1]) ist als ein Ausweg ganz anderer Art der Verzicht auf die Erhaltung der Energie für den Einzelakt vorgeschlagen worden, und die Vorstellung einer sehr schnell fluktuierenden Energieschwankung, an der die Moleküle teilnehmen. Schliesslich wurde von sehr vielen Seiten[2]) darauf hingewiesen, dass bei einem so komplizierten Molekül[3]) die aufgenommene Energie der Zahl der Freiheitsgrade entsprechend vervielfacht in Rechnung gesetzt werden kann. Hinshelwood zeigte, dass mit der Annahme von 12 bis 14 Freiheitsgraden beim Stickstoffpentoxyd eine genügende Zahl von Aktivierungen erreicht werden könnte, für Aceton die Zahl aber beträchtlich grösser sein müsste. Es erscheint immerhin nicht ganz glaubhaft, dass die Energie jeder einzelnen Bindung an die kritische Bindungsstelle übertragen wird — die Zahl der „effektiven" Freiheitsgrade müsste doch wohl viel geringer sein.

Es sei nun hier der Versuch gemacht, die Unstimmigkeit zwischen der errechneten und der zu erwartenden Anzahl der aktivierten Moleküle allein durch die Annahme des vergrösserten Wirkungsquerschnitts[4]) zu erklären. Mit einer erheblichen Vergrösserung des Querschnitts darf man, nach dem zu Anfang Dargelegten, nur für den Fall rechnen, dass es sich um eine Übertragung von innerer Energie handelt und nicht um eine Umwandlung von kinetischer Energie in innere Energie. Man knüpft dann zweckmässig an die Vorstellung einer Energiekette nach Art der von Christiansen und Kramers[5]) vorgeschlagenen an,

---

[1]) Phil. Mag. [7] **3**, 241 bis 257 (1927).

[2]) C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. **113** A, 230 bis 233 (1926); R. H. Fowler und E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. **113** A, 570 bis 584 (1927); O. K. Rice und H. C. Ramsperger, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1617 bis 1630 (1927).

[3]) Tatsächlich sind alle Gase, deren Zerfall monomolekularen Verlauf zeigt, ziemlich kompliziert gebaut, doch könnte dies auch darauf beruhen, dass bei den einfachen Stoffen ein Zerfall in Atome eintreten müsste und gegenüber dem dazu nötigen Energieaufwand die Bedingungen für die bimolekulare Reaktion günstiger liegen.

[4]) Der von Fowler und Rideal angenommene vergrösserte Radius des aktivierten Moleküls, der nur bei der Entaktivierung in Erscheinung treten dürfte, hat mit dieser Betrachtung nichts zu tun, ebensowenig wie die dagegen erhobenen Einwände von R. C. Tolman, D. M. Yost und R. G. Dickinson, Proc. Nat. Acad. Sc. (Washington) **13**, 188 bis 192 (1927).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 451 bis 471 (1923).

wonach die Zerfallsprodukte die Aktivierungswärme jeweils wieder den reagierenden Molekülen zuführen, erhebt aber zur Bedingung, dass eines der Reaktionsprodukte die Aktivierungsenergie in Form von innerer Energie bewahrt; dann kann ein Molekül des reagierenden Gases, das ja auf diese Energie „abgestimmt" ist, in einer Entfernung aktiviert werden, die um Zehnerpotenzen grösser ist als die eines anderen Moleküls, das den Betrag nur in kinetischer Energie aufnehmen kann. Die Temperaturabhängigkeit bleibt dabei dadurch erhalten, dass die Energie bei gleichbleibender Temperatur im Durchschnitt ebensooft durch Stösse zweiter Art in kinetische verwandelt wird, wie der umgekehrte Vorgang eintritt.

Gegen die Kette von Christiansen und Kramers erhebt Tolman in seiner Monographie zwei Einwände. Der erste bezieht sich darauf, dass die Verdünnung durch irgendwelche beigemischten Fremdgase die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen müsste, was dem experimentellen Befund widerspricht[1]. Der Einwand trifft jedoch nur die Vorstellung der Kette in ihrer ursprünglichen Form, während die Annahme des spezifisch vergrösserten Wirkungsquerschnitts die Unabhängigkeit von Zusätzen voraussehen lässt. Den zweiten Einwand gründet Tolman darauf, dass die beim Zerfall erfolgende Bildung von Stickstofftetroxyd schwach endotherm verläuft und die Aktivierungsenergie dadurch vermindert wird. Über den Mechanismus der Zerfallsreaktion herrscht aber noch keinesfalls Klarheit und man kann daher nicht übersehen, ob nicht der geringe Fehlbetrag an Energie etwa auf Kosten der kinetischen Energie eines anderen Reaktionspartners gedeckt werden kann.

Setzt man nun für den Druck von 0·0018 mm, den tiefsten Druck, bei dem Hibben gemessen hat, seine Werte ein:

$$-\frac{dC}{dt} = 4{\cdot}98 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{24700}{RT}} \cdot C$$

und vergleicht sie mit der Zahl der aktivierenden Stösse Z_a, die man bei Annahme des gaskinetischen Radius erhält:

$$Z_a \sim 2{\cdot}5 \cdot 10^4 \cdot e^{-\frac{24700}{RT}} \cdot C,$$

so erhält man den Faktor **$2 \cdot 10^9$**, mit dem man die Zahl der aktivierenden Stösse multiplizieren müsste, um den gewünschten Wert zu bekommen. Da der Radius in der zweiten Potenz in die Berechnung eingeht, müsste er demnach auf den **$4 \cdot 10^4$fachen** Wert des gaskinetischen

[1] W. F. Busse und F. Daniels, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1257 bis 1270 (1927).

vergrössert sein. Dies ist sehr unwahrscheinlich, da die Übergangswahrscheinlichkeit bei Einstrahlung der der Aktivierungsenergie entsprechenden Frequenz sich als so gering erweist. Allein durch die Annahme des vergrösserten Wirkungsquerschnitts ist demnach die Unstimmigkeit zwischen Aktivierungs- und Reaktionsgeschwindigkeit beim Stickstoffpentoxyd nicht zu beseitigen.

Die Zahl der übrigen zur Untersuchung gelangten monomolekularen Reaktionen ist nicht gross. Hinshelwood und Hutchinson[1]) haben beim Zerfall des Acetons monomolekularen Verlauf festgestellt, aber der Totaldruck wurde nur etwa im Verhältnis 1 zu 5 variiert. Sie errechnen die Zahl der in der Sekunde pro Kubikzentimeter reagierenden Moleküle zu $\mathbf{1{\cdot}33 \cdot 10^{16}}$, die der aktivierten zu $\mathbf{0{\cdot}54 \cdot 10^{11}}$, bei etwa 800° absoluter Temperatur und unter Annahme einer Aktivierungswärme von 68000 cal. Die Vergrösserung des Wirkungsradius auf den **400fachen** Wert könnte noch glaublich erscheinen. Für Acetaldehyd fanden Hinshelwood und Thompson[2]) bimolekularen Verlauf des Zerfalls und Übereinstimmung der Zahl der aktivierten und der Zahl der reagierenden Moleküle, für Propionaldehyd errechnet sich aus ihren Versuchen bei 100 mm, wo sie noch monomolekularen Verlauf fanden, die Zahl der pro Sekunde und Kubikzentimeter zerfallenden Moleküle zu $\mathbf{2 \cdot 10^{16}}$, die der aktivierten zu etwa $\mathbf{10^{12}}$, bei 800° absoluter Temperatur und Annahme einer Aktivierungswärme von 55000 cal. Unterhalb 100 mm begann der Druckeinfluss sich bemerkbar zu machen. All diese Untersuchungen wären mit der Vorstellung des vergrösserten Wirkungsquerschnitts vereinbar und würden wohl auch quantitativ brauchbare Resultate geben, sofern nur sicher gestellt wäre, dass bei der grossen Zahl der möglichen Sekundärreaktionen der Reaktionsverlauf eindeutig erkannt werden kann. Als weiteres Beispiel einer monomolekularen Reaktion hat Smith[3]) neuerdings die Zersetzung des Sulfurylchlorids angeführt, doch erscheint es noch nicht völlig sicher, dass die Reaktion homogen verläuft. Besonderes Interesse hat die von ihm untersuchte Razemisierung des Pinens[4]), da man hier wohl mit einem besonders grossen Wirkungsquerschnitt rechnen dürfte. Deswegen wäre es wichtig, die Untersuchung dieser Reaktion, die in flüssiger Phase, in Lösung und in Gasform die gleiche Geschwindigkeitskonstante ergab, auch auf niedere Drucke auszudehnen. Für den Zerfall

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **111** A, 245 bis 256 (1926).
[2]) Proc. Roy. Soc. **113** A, 221 bis 229 (1926).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1862 bis 1875 (1925).
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 43 bis 50 (1927).

des Azomethans, den Ramsperger[1]) zwischen 430 und 36 mm ebenfalls monomolekular fand, sind Messungen bei niederen Drucken von ihm angekündigt.

II.

Der vergrösserte Wirkungsquerschnitt muss ferner bei allen Gasreaktionen eine wichtige Rolle spielen, deren Geschwindigkeit durch kleinste Mengen von Zusatzgas massgebend beeinflusst wird; das Dipolmolekül des Wassers spielt eine solche entscheidende Rolle und zwar bei zahlreichen Dunkel- und Lichtreaktionen.

Für die Vereinigung von Chlorknallgas im sichtbaren Licht liegen jetzt hinreichend experimentelle Daten vor, aus denen man eine untere Grenze für den bei dieser Reaktion in Betracht kommenden Wirkungsquerschnitt des Wassermoleküls ermitteln kann. Coehn und Jung[2]) haben gezeigt, dass die Reaktion im sichtbaren Licht ausbleibt, wenn der dabei anwesende Wasserdampf nur einen Druck von 10^{-7} **mm** Hg hat, mit zunehmendem Wasserdampfdruck steigende Geschwindigkeit annimmt und bei einem Wasserdampfdruck von 10^{-5} **mm** Hg bereits die normale Geschwindigkeit erreicht, die durch Zusatz weiteren Wasserdampfes nicht mehr gesteigert wird.

Der Mechanismus der Chlorwasserstoffbildung wird seit der Deutung, die Bodenstein[3]) gab, so aufgefasst, dass an den Primärvorgang, der mit der Lichtabsorption verknüpft ist, sich eine Kette von Folgereaktionen anschliesst, die sowohl direkt Chlorwasserstoff bilden als auch weitere Reaktionsbildung veranlassen. Als Beispiel sei hier eine Reaktionsfolge gegeben, wie sie E. Cremer[4]) vorschlägt:

$$Cl^a + Cl_2 = Cl_3^a, \qquad Cl_3^a + H_2 = 2HCl + Cl^a.$$

Mit Cl^a ist hier das angeregte Chloratom bezeichnet, das sich, wie Franck[5]) und Kuhn[6]) aus dem Absorptionsspektrum des Chlors erschlossen haben, bei Bestrahlung mit blauem Licht im Primärakt bildet: Ein Chlormolekül dissoziiert in ein angeregtes und ein nicht angeregtes Chloratom. Da auf ein aufgenommenes Quantum zwischen 10^4 und 10^5 umgesetzte Chlormoleküle kommen[7]), muss die durch ein

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 912 bis 917 (1927).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 705 bis 724 (1924).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 329 bis 397 (1913).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **128**, 285 bis 317 (1927).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **120**, 144 bis 156 (1926).
[6]) Naturw. **14**, 600 (1926); Zeitschr. f. Physik **39**, 77 bis 90 (1926).
[7]) G. Kornfeld und H. Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 242 bis 256 (1925); A. Coehn und G. Heymer, Naturw. **14**, 299 (1926).

Lichtquantum ausgelöste Reaktionskette aus ebensoviel Reaktionsfolgen bestehen. Ihr Ende findet die Kette in dem von E. Cremer vorgeschlagenen Schema bei Abwesenheit von Sauerstoff durch die gelegentlich eintretenden Reaktionen: $Cl_3^a = Cl_2 + Cl$, $Cl^a = Cl$, bei Anwesenheit von Sauerstoff durch die Reaktionen:

$$Cl_3^a + O_2 = O_2^a + Cl_2 + Cl, \qquad Cl^a + O_2 = O_2^a + Cl.$$

Durch Versuche von Weigert und Kellermann[1]) ist auch die zeitliche Dauer einer solchen Reaktionskette ermittelt worden: Sie liegt zwischen $^1/_{20}$ und $^1/_{100}$ Sekunde. Nimmt man an, dass das Gasgemisch bei dieser Bestimmung nicht die höchste Empfindlichkeit hatte, so darf man nur mit einer Ausbeute von 10^4 Molekülen je Quant rechnen, das bedeutet $\mathbf{10^4}$ einzelne Reaktionsfolgen, die sich in der Zeit von höchstens $^1/_{20}$ **Sekunde** nacheinander abspielen. Auf eine einzelne Reaktionsfolge entfällt danach eine Zeit von höchstens $\mathbf{5 \cdot 10^{-6}}$ **Sekunden.** Da durch neueste Versuche[2]) sichergestellt ist, dass das Wasser keinen Einfluss auf den Primärakt ausübt, muss man schliessen, dass jede einzelne Reaktionsfolge davon betroffen wird. Jedes angeregte Chloratom, oder jedes Wasserstoffmolekül, oder jedes Chlormolekül muss demnach mindestens $\mathbf{2 \cdot 10^5}$ **mal** in der Sekunde Gelegenheit haben, mit einem Wassermolekül „zusammenzustossen“, wenn die Reaktion vom Wasserdampfdruck unabhängig sein soll. Bei 10^{-5} mm Wasserdampfdruck, wo diese Bedingung erreicht ist, erleidet ein Wasserstoffmolekül aber weniger als $\mathbf{2 \cdot 10^2} \, \frac{\textbf{Zusammenstösse}}{\textbf{Sekunden}}$ mit 1 Wassermolekül (für Chlor wäre die Zahl etwa $\frac{1}{4}$ davon), wenn man den gaskinetischen Radius einsetzt. Daraus ergibt sich die Unmöglichkeit, dass das Wasser an der Reaktionsfolge im Sinne einer Umsetzung selbst teilnimmt wie es der von Coehn und Jung vorgeschlagene Mechanismus verlangt. Nur seine Wirkung auf die Reaktionsteilnehmer ist erforderlich, und zwar ist das Wassermolekül in einer Entfernung wirksam, die mindestens $\sqrt{10^3}$, also das Dreissigfache des gaskinetischen Radius beträgt. Über die Art dieser Wirkung ist damit noch nichts ausgesagt, es muss nur betont werden, dass der Faktor 30 eine untere Grenze bedeutet, die sicher viel zu niedrig gegriffen ist; dies vor allem schon deshalb, weil dabei die Annahme zugrunde lag, ein

---

[1]) Zeitschr. f. Physik. Chemie **107**, 1 bis 40 (1923).

[2]) G. Kornfeld und W. Steiner, Zeitschr. f. Physik **45**, 325 bis 330 (1927); gleichzeitig und unabhängig auch G. Kistiakowsky, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 2194 bis 2200 (1927).

Wassermolekül müsse während einer einzelnen Rektionsfolge nur einmal Gelegenheit haben, seine Wirkung auf die Reaktionspartner auszuüben; Der steile Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 10^{-5} und 10^{-7} mm Wasserdampfdruck lässt dagegen darauf schliessen, dass dies mehrmals erforderlich ist.

Zusammenfassend sei nochmals darauf hingewiesen, bei welchen Gruppen von chemischen Reaktionen der Einfluss des veränderlichen Wirkungsquerschnitts von ausschlaggebender Bedeutung sein dürfte.

Mit Selbstverständlichkeit gilt dies zunächst für alle sensibilisierten Reaktionen, bei denen der zur Reaktion nötige Energiebetrag, der meist weit grösser ist als die zur Verfügung stehende thermische Energie, durch einen zugesetzten Fremdstoff übertragen wird.

Aber auch für den Ablauf rein thermischer Reaktionen kann der veränderliche Wirkungsquerschnitt massgebend sein, wie für monomolekulare Reaktionen gezeigt werden konnte, und zwar immer dann, wenn die Fortführung der Reaktion von der Energieaufnahme bzw. Energieabgabe durch Zusammenstösse abhängt. In einer nächsten Mitteilung soll hierauf noch näher eingegangen werden.

Eine weitere Gruppe bilden die katalytischen Reaktionen, die auf der Beeinflussung durch Spuren von Fremdstoffen beruhen. Dabei bleibt noch unsicher, inwieweit die Feldwirkung des Fremdmoleküls mit einer Energieübertragung verbunden ist. In einem Einzelfall, der katalytischen Beeinflussung der Chlorknallgasvereinigung durch Spuren von Wasserdampf, war es möglich, aus den vorliegenden experimentellen Daten eine untere Grenze für den Wirkungsquerschnitt der Wassermoleküle zu ermitteln.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

12. Oktober 1927.

Die Gitterkonstante des Thalliumjodürs.

Berichtigung.

Von

Tom. Barth.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 10. 27.)

In einer früheren Publikation, „Beiträge zur Kenntnis der Mischkristalle“[1]), haben G. Lunde und ich unter anderem zeigen können, dass die Gitterkonstanten der Mischkristalle im System *TlBr—TlJ* sich nicht additiv aus denen der reinen Komponenten berechnen lassen. — Dabei wurde die Gitterkonstante des *TlJ* zu 4.176 Å angegeben, und aus dieser Messung haben wir die Schlussfolgerung gezogen, dass Mischkristalle von *TlBr* und *TlJ* teilweise eine grössere Gitterkonstante besitzen als das reine *TlJ*. V. M. Goldschmidt hat uns damals aufmerksam darauf gemacht, dass es sehr wünschenswert sei, die Grundlagen dieser Schlussfolgerung durch genauere Messungen der Gitterkonstante von *TlJ* nachzuprüfen. Er teilte uns im Juni d. J. mit, dass er eine solche Kontrollmessung ausgeführt hat, die für die kubische Modifikation des reinen *TlJ* zu einer merklich grösseren Gitterkonstante führt, als von uns früher gefunden.

Prof. Goldschmidt bestimmte die Gitterkonstante durch Vergleich von *TlJ* und *MgO*, er fand, dass die Gitterkonstante des *TlJ* sehr nahe gleich derjenigen des *MgO* ist. Die Gitterkonstante des reinen *MgO* beträgt nach Messung von E. Broch[2]) 4·207 Å, nach Goldschmidt ist die Gitterkonstante des reinen Thalliumjodids 4·207 Å $\pm$ 0·010.

Prof. Goldschmidt war so freundlich, mir die Originalaufnahmen seines Präparates zu überlassen; eine von mir durchgeführte Messung derselben Filme ergab dasselbe Resultat.

Da die Gitterdimensionen von *MgO* so ähnlich denen von *TlJ* sind, so ist eine Präzisionsaufnahme mit *MgO* als Vergleichssubstanz für eine besonders genaue Ermittlung der Gitterkonstante weniger ge-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 293—334 (1926).

[2]) E. Broch, Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 446 (1927).

eignet. Deshalb habe ich auch die Gitterkonstante des *TlJ* durch Vergleich mit *NaCl* bestimmt.

In Übereinstimmung mit dem Obenstehenden fand ich

$$TlJ: a_0 = 4{\cdot}198 \text{ Å} \pm 0{\cdot}002.$$

Demnach ist der von Lunde und mir früher mitgeteilte Wert für *TlJ* zu korrigieren, ebenso die Angabe, dass die Gitterkonstante von Mischkristallen *TlJ—TlBr* teilweise grösser sei, als diejenige des reinen *TlJ*.

Durch diesen neuen Wert erfährt aber die allgemeine Gittertheorie, wie sie von Grimm und Herzfeld[1]) angewandt worden ist, eine experimentelle Bestätigung. Wenn man nämlich in einem kubischen Mischkristall die Gitterkonstanten der Komponenten mit a und b, und

Fig. 1. Gitterkonstanten der Mischkristalle von *TlBr* und *TlJ* in Ångström-Einheiten. Die eingezeichneten Kurven entsprechen der Gleichung: $r^n = a^n \cdot x + b^n (1 - x)$ für die Werte $n = 8$ und $n = 1$.

die des Mischkristalls mit r bezeichnet, und ferner die Mischkristalle x Mol-Prozente der Komponente a und $(1 - x)$ Mol-Prozente von b enthalten, erhält man nach diesen Forschern die folgende Gleichung, nach der sich die Gitterkonstante eines Mischkristalls berechnen lässt.

$$r^n = a^n x + b^n (1 - x),$$

wo $(n + 1)$ der Abstossungsexponent ist.

Wie aus Fig. 1 hervorgeht, findet man nun für *TlJ—TlBr*-Mischkristalle die beste Übereinstimmung für $n = 8$.

Nach der Gittertheorie sollte man für die Alkalihalogenide für den Exponenten etwa 8 erwarten[2]).

---

[1]) H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Physik **16**, 79 (1923).
[2]) Vgl. M. Born, Fortschr. d. math. Wiss. **4**, 735. 2. Aufl.

Theorie der reaktionsvermittelnden Ionen. I.

Von

Hans v. Euler und **Arne Ölander.**

(Aus dem allgemeinen chemischen Laboratorium der Universität Stockholm.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 10. 27.)

Dass die katalytische Beschleunigung chemischer Reaktionen auf die Bildung von Zwischenprodukten zwischen dem Substrat und dem Katalysator zurückzuführen ist, wurde schon seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts in Betracht gezogen. Wilhelm Ostwald hat sich in einigen zusammenfassenden Darstellungen darüber ausgesprochen, was diese Annahme geleistet und nicht geleistet hat. Der wichtige Befund, dass die Geschwindigkeit katalytischer Hydrolysen in erster Annäherung der Konzentration der Wasserstoffionen bzw. der Hydroxylionen der katalysierenden Säuren und Basen proportional ist, ist dann in den Vordergrund des Interesses gerückt und die früheren Versuche zur Deutung der Katalyse sind nur selten wieder aufgenommen worden.

Im Gegensatz zu früheren Vorstellungen betont die Theorie der reaktionsvermittelnden Ionen, dass es sich bei der Einwirkung des Katalysators auf das Substrat um eine echte Salzbildung zwischen Substrat und Katalysator handelt. Daraus folgt als wichtigste Konsequenz, dass die Konzentration der reaktionsvermittelnden Moleküle eine direkte Funktion der Dissoziationskonstanten der beiden salzbildenden Komponenten, Substrat und Katalysator sein muss. Dadurch, dass die Substrate zeitlich messbar verlaufender Reaktionen hinsichtlich der in Betracht kommenden Atomgruppen schwache Elektrolyte sind, macht sich die Hydrolyse stark geltend und zwar nach den Grundsätzen der Dissoziationstheorie gemäss dem Ionenprodukt des Wassers.

Wenn es also ein wesentlicher Grundsatz der in Rede stehenden Theorie ist, dass die Reaktionsfähigkeit des Substrates stark durch seine Ionisierung gesteigert wird, so dass es in erster Linie die durch die Salzbildung Substrat-Katalysator entstehenden Substrationen sind, welche die Reaktion ver-

mitteln, so müssen dazu erläuternd drei Punkte hervorgehoben werden:

1. Schon frühzeitig[1]) und dann wiederholt wurde betont, dass im Sinne unserer Theorie nur diejenige Salzbildung mit dem Katalysator für die Katalyse direkt in Betracht kommt, welche an der zu spaltenden Atomgruppe erfolgt[2]). Beispielsweise betrachten wir bei der Behandlung der Esterspaltung des Glykokollesters durch HCl das Ion $^+H_3N \, . \, CH_2 \, . \, CO_2C_2H_5$ nicht direkt als reaktionsvermittelnd, sondern ziehen nur diejenige Salzbildung in Betracht, welche an der zu spaltenden Gruppe $. \, CO - OR$ statthat. In neuerer Zeit haben sich Euler und Rudberg[3]) folgendermassen geäussert: „Der in der einleitenden Arbeit ausgesprochene Grundgedanke, die eine Reaktion vermittelnden Ionen zum Ausgangspunkt einer Berechnung der katalytischen Beschleunigung zu machen, würde natürlich ganz widersinnig angewandt werden, wenn man jede Ionenbildung an einem Substrat als reaktionsbeschleunigend in die Rechnung einführen wollte. In Wirklichkeit kann nur diejenige Ionisierung in Betracht kommen, welche zu einer Ionenbildung bzw. Ladung im Sinne der eingangs (loc. cit.) erwähnten Formel führt."

2. Wie durch die wichtigen Untersuchungen von A. Hantzsch bekannt geworden ist, tritt durch die Salzbildung bei vielen schwachen Elektrolyten eine Umlagerung ein. Dies dürfte auch nicht selten bei denjenigen Salzbildungen der Fall sein, welche hydrolytische Reaktionsbeschleunigungen im Gefolge haben. Jedenfalls werden wir im Sinne von Fajans Deformationen durch die Ionisierung des Substrates anzunehmen haben[4]). Während der Grad der Salzbildung, die mit dem Katalysator eintritt, an manchen Substraten messbar ist, an anderen wenigstens ihrer Grössenordnung nach durch Extrapolation bestimmt werden kann, wissen wir über die Atomanordnungen, welche bei solchen

---

[1]) Euler, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 353 (1904).

[2]) Euler, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 644 (1901).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **127**, **244** u. zw. 256 (1923).

[4]) Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, dass ähnliche Deformationen der Substratmoleküle, wie sie durch deren Ionisation veranlasst werden, auch eintreten können, wenn selbst ein nicht geladener Katalysator sich an das Substrat anlagert. Solche Fälle sind allerdings im Vergleich zu den Katalysen durch Säure und Basen bis jetzt selten und einstweilen nicht eingehender studiert, so dass man sich darüber nicht näher aussprechen kann; zu der an der Katalyse durch Säuren und Basen ausgearbeiteten Theorie der Katalyse stehen solche Fälle soweit man bis jetzt sehen kann in keinem Verhältnis der Gegensätzlichkeit. In diesen speziellen Fällen sind die reaktionsvermittelnden Moleküle keine Ionen.

Umlagerungen eintreten, im einzelnen noch sehr wenig, was sich für eine quantitative Ausformung der Theorie verwenden liesse. Deswegen wurden in diesem Laboratorium solche Umlagerungen zwar berücksichtigt[1]), aber die Ausarbeitung der Theorie in dieser Richtung wurde einstweilen noch zurückgestellt.

3. Wenn hydrolytische Reaktionen durch Säuren oder Basen katalysiert werden, so nehmen wir an, dass die spezifische Reaktionsfähigkeit der **Substrationen** sehr viel grösser ist, als die des freien Substrates. Wir haben aber keinen ausreichenden Grund zur Behauptung, dass die spezifische Reaktionsfähigkeit des freien Substrates gleich Null sei; auch ist mit den Grundsätzen unserer Theorie die Annahme durchaus vereinbar, dass Substrate mit **anderen** Stoffen als mit Säuren oder Basen, also z. B. mit Neutralsalzen, Verbindungen bilden, die eine höhere spezifische Reaktionsfähigkeit besitzen als die freien Substratmoleküle.

Für Substrate, welche sowohl durch Säuren als durch Basen katalytisch hydrolysiert werden können, hat sich bis jetzt die Annahme möglich und wahrscheinlich erwiesen, dass dieselben (an der zu spaltenden Atomgruppe) als amphotere Elektrolyte fungieren können. Demgemäss nehmen wir an, dass ein Ester sowohl mit Säuren als mit Basen echte Salze bilden kann, und dass sich sein isoelektrischer Punkt h nach **Michaelis** durch die Formel ausdrücken lässt

$$h = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} K_W}.$$

Falls man in erster Annäherung die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit der Substrat-Anionen rq_1 und der Substrat-Kationen rq_2 gleich setzen darf, fällt das experimentell festgestellte Stabilitätsmaximum des Substrats mit dem Minimum der Konzentration der Substrationen (dem isoelektrischen Punkt des Substrats) zusammen[2]). Anderenfalls ist das Verhältnis der spezifischen Reaktionsfähigkeiten als Korrektionsglied in die Formel

$$h \text{ des Stabilitätsmaximums} = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} K_W}$$

einzusetzen. Hier ist:

K_a = Dissoziationskonstante des Substrats als Säure,
K_b = „ „ „ „ Base,
K_W = Ionenprodukt des Wassers.

---

[1]) **Euler**, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi **9**, Nr. 30 (1926).

[2]) **Euler und Laurin**, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi **7**, Nr. 30 (1920); **Kuhn und Jakob**, Zeitschrift f. phys. Chemie **113**, 389 (1924).

Bezeichnet ferner

rq_1 die spezifische Reaktionsfähigkeit des Substrat-Anions,

rq_2 " " " " " Kations,

so findet die Theorie der reaktionsvermittelnden Ionen ihren exakten Ausdruck in folgender Gleichung:

$$k = \frac{k_0 + rq_2 \frac{K_b}{K_W} h^+ + rq_1 \frac{K_a}{h^+}}{1 + \frac{K_b}{K_W} h^+ + \frac{K_a}{h^+}}.$$

An Spezialfällen sind bis jetzt die Mutarotation der Glukose und die hydrolytische Spaltung der Ester am eingehendsten untersucht.

Fig. 1. Stabilitätskurve des Äthylacetats.

Während in älteren Untersuchungen zwischen der Spaltung der Ester in saurer Lösung und ihrer sogenannten Verseifung in alkalischer Lösung kein Zusammenhang hergestellt wurde, hat die Theorie der reaktionsvermittelnden Ionen zur Aufstellung von Stabilitätskurven geführt, welche die Spaltungsgeschwindigkeiten im sauren und im alkalischen Gebiet umfassen (Fig. 1).

Eine typische Substratgruppe, an welcher Hydrolyse in saurer und alkalischer Lösung eintritt, bilden die Säureamide; obwohl bereits ältere Studien hierüber vorlagen, sind sie deshalb schon vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen worden, und zwar von Euler und Rudberg[1]), J. Phragmén

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **127**, 244 (1923).

unveröffentlicht) und von Iwan Bolin[1]) (Benzamid). Die von Bolin angegebene p_H-Stabilitätskurve (80°) in den untersuchten p_H-Grenzen zeigt den sehr angenähert symmetrischen Verlauf der sich auch bei der Mutarotation und bei der Esterspaltung ergeben hat und der von der

Fig. 2. p_H-Stabilitätskurve des Benzamids.

Theorie gefordert wird (Fig. 2). Die Messungen dieses Laboratoriums sind über verdünnte Katalysatorlösungen nicht hinausgegangen. Durch im folgenden mitzuteilende Messungen wird das untersuchte Aziditätsgebiet wesentlich erweitert.

A. Die Hydrolyse des Acetamids durch starke Säuren.

Die Spaltung des Acetamids nach der Gleichung

$$CH_3 . CO . NH_2 + H_2O = CH_3 . CO . ONH_4$$

und die Beschleunigung dieser Reaktion durch Säuren ist zuerst von Wilhelm Ostwald[2]), dann durch Remsen und Reid[3]) und besonders von Acree und Nirdlinger[4]) eingehend untersucht worden. Unter den weiteren Messungen, zum Teil über die Verseifung anderer Amide, sind diejenigen von Crocker[5]) zu nennen, dessen Resultate von S. Kilpi[6]) diskutiert werden, sowie diejenigen von N. v. Peskoff

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **143**, 201 (1925).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie **135**, 1 (1883).
[3]) Amer. Chem. Journ. **21**, 281 (1899): Reid, Amer. Chem. Journ. **24**, 397 (1900).
[4]) Amer. Chem. Journ. **38**, 489 (1907).
[5]) Journ. Chem. Soc. **91**, 593 (1907).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 165 (1912).

und J. Meyer[1]). Diese Autoren haben alle die Amidspaltung in verdünnter Lösung studiert. Noyes und Goebel[2]) untersuchen die Hydrolyse sowie die umgekehrte Reaktion, also die Bildung von Acetamid aus Ammoniumacetat und zwar bei Gegenwart von kleinen Wassermengen. Es zeigte sich, dass die Reaktion in beiden Richtungen durch Essigsäure stark beschleunigt wird. Die Erhitzung von Ammoniumacetat in Gegenwart von Essigsäure stellt eine gute Darstellungsweise des Amids dar.

Noyes und Goebel diskutieren die möglichen Reaktionsvorgänge und scheinen als den wahrscheinlichsten den zu betrachten, bei welchem $CH_3 . C(OH)_2NH_3^+$ als reaktionsvermittelndes Molekül fungiert. Auch Acree und Nirdlinger, die sich im wesentlichen der Eulerschen Theorie der reaktionsvermittelnden Moleküle anschliessen, betrachteten ein Ion wie das obengenannte als reaktionsvermittelnd.

Wie oben erwähnt, haben Euler und Rudberg (loc. cit.) selbst die Theorie der reaktionsvermittelnden Ionen auf obigen Fall angewandt, also den Satz zugrunde gelegt, dass eine Anlagerung oder Wegnahme eines Protons die Reaktionsfähigkeit der nächsten Umgebung der Ionisationsstelle erheblich verändert.

In der genannten Arbeit wurde die Frage besprochen, ob diejenige Salzbildung des Acetamids mit der katalysierenden Säure, welche am Stickstoff eintritt, welche also den dreiwertigen N in fünfwertigen überführt, zur Bildung des reaktionsvermittelnden Moleküls Anlass gibt. Es wurde die Möglichkeit erwogen, dass das reaktionsvermittelnde Molekül an der Carbonylgruppe seine Ladung tragen muss, und es wurde dieser Auffassung auch vorläufig der Vorzug gegeben. Andererseits zeigt aber eine Rechnung, dass unter dieser Annahme die Hydrolysegeschwindigkeit der Wasserstoffionenkonzentration sehr angenähert proportional sein müsste, denn die Salzbildung würde auch bei hohen Konzentrationen von katalysierender starker Säure nur einen verschwindend kleinen Teil des Substrats verbrauchen. Nimmt man aber an, dass das Ion $CH_3 . CO . NH_3^+$ reaktionsvermittelnd ist, so würde die Reaktionsgeschwindigkeit mit der h-Konzentration bei höherer Konzentration von katalysierender HCl nicht proportional sein, sondern schwächer als h zunehmen.

Neuerdings hat A. Skrabal[3]) in einer Kritik der Eulerschen Theorie die Einwendung erhoben, dass die nach der Theorie zu er-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 129 (1913).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2286 (1922).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **33**, 322 (1927).

wartende Abweichung von der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und h-Konzentration nicht nachgewiesen sei.

Wie aus den früheren Angaben von Acree und Nirdlinger hervorgeht, steigt in einem Versuch mit den Ausgangskonzentrationen 1·333 norm. Amid und 1·333 norm. HCl die bimolekulare Reaktionskonstante stark während des Versuchs. Dies wurde von Euler und Rudberg nicht berücksichtigt. Es ist dies um so weniger auffallend, als Acree und Nirdlinger selbst diese Tatsache zwar gefunden und mit einigen Worten auch eine richtige Deutung gegeben haben, aber auf eine quantitative Berechnung ganz verzichteten, weil die damals bekannten Werte von K_b nicht genau genug waren.

Auch Skrabal hat dann die Versuchsziffern von Acree und Nirdlinger übersehen.

Es wurden deswegen neue Versuche angestellt, die so ausgeführt wurden, dass die Wasserstoffionenkonzentration während eines Versuchs annähernd konstant verblieb, damit sich klarere Verhältnisse ergaben als bei Acree und Nirdlinger. — Auch wurde die Dissoziationskonstante des Acetamids neu bestimmt.

Die basische Dissoziationskonstante des Acetamids.

Ältere Bestimmungen liegen vor von Walker[1]), Walker und Aston[2]), sowie Wood[3]). Sie basieren auf Verseifung von Methylacetat und auf Inversion.

Unsere Bestimmungen wurden elektrometrisch folgendermassen ausgeführt:

In ein kleines mit einer $Pt-H_2$-Elektrode versehenes Gefäss wurden 8 cm³ 0·1 norm. HCl gegeben. Mittels 3·5 norm. KCl wurde die Lösung mit einer immer bei Zimmertemperatur (19°) befindlichen Chinhydronelektrode in 0·01 norm. HCl + 0·09 norm. KCl verbunden. Nachdem das Potential sich bei E_1 eingestellt hatte, wurde eine angegebene Menge Amid zugegeben. Nach der schnell erfolgten Lösung stellte sich das Potential bei E_2 ein. Da das Amid verseift wurde, stieg das p_H und zwar sehr langsam. Bei 50° wurde dies für 1 norm. Lösung zu nur 0·0013 p_H/Min. = 75 μV/Min. berechnet. Das angegebene E_2 ist das zur Auflösungszeit korrigierte Potential. Bei 19° wurde die Korrektion unmerklich.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 319 (1889).
2) Journ. Chem. Soc. 67, 576 (1895).
3) Journ. Chem. Soc. 83, 568 (1903).

Die Veränderung des p_H ist erstens durch die Salzbildung des Amids bestimmt, die ja eben dadurch zu messen ist. Als Korrektion ist zunächst die Verdünnung der Lösung durch das Amid heranzuziehen. Sie wird aus der Dichte des Amids = 1·12 berechnet unter Vernachlässigung etwaiger Kontraktion, die übrigens durch an der Elektrode haftendes Wasser sicher mehr als aufgehoben wird. Eine andere Korrektion rührt davon her, dass die elektromotorische Aktivität der Wasserstoffionen durch das Zusetzen des Amids zum Wasser verändert wird. Über diese Einwirkung lassen sich kaum Anhaltspunkte angeben. Fales und Morell[1]) haben die elektromotorische Aktivität der Wasserstoffionen in HCl-Lösungen mit 0, 0·15 und 0·3 norm. Rohrzucker gemessen. In 0·1 norm. HCl finden sie für den Ersatz des Wassers durch Rohrzucker p_H-Senkungen von 0·038 bzw. 0·082. Nun lassen sich zwar aus dem Verhalten des Rohrzuckers keine Schlüsse auf das Verhalten des Acetamids ziehen. Rohrzucker, zum Wasser gesetzt, vermindert dessen Dielektrizitätskonstante[2]) und in Übereinstimmung mit den Auseinandersetzungen von Debye und Mc Aulay[3]) findet Rivett[4]), dass die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung von Rohrzucker mit einem starken Elektrolyten grösser ist, als die Summe der Erniedrigungen jedes Stoffes für sich. Harrington (loc. cit.) findet aber, dass Harnstoff die Dielektrizitätskonstante des Wassers erhöht. Nun findet Mc Aulay (Debye und Mc Aulay loc. cit.) tatsächlich, dass die Gefrierpunktserniedrigung des Harnstoff + Elektrolyten einen entgegengesetzten Effekt wie beim Zucker zeigt. Es ist also wohl anzunehmen, dass Harnstoff, in HCl gebracht, nicht nur der Salzbildung wegen, sondern auch wegen Aktivitätsänderung der Wasserstoffionen das p_H erhöht. Nun stellt Acetamid gewissermassen chemisch eine Zwischenstufe zwischen Harnstoff und Zucker dar, aber es ist unmöglich, die Aktivitätsänderung abzuschätzen. Die Berechnung wurde daher doppelt geführt, A. unter der Annahme, dass die Aktivitätsänderung unmerklich ist, B. unter der Annahme, dass gleiche Prozente Zucker und Amid die gleiche Einwirkung haben. — Jedenfalls verursacht dieser Umstand eine bedeutende Beschränkung der Auffindbarkeit und Bestimmbarkeit sehr kleiner Dissoziationskonstanten.

Die Messungen von Fales und Morell zeigen, dass die p_H-Änderung der Rohrzuckerkonzentration proportional ist; da die p_H-Änderung

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2071 (1922).
[2]) Harrington, Phys. Rev. **8**, 581 (1916).
[3]) Physik. Zeitschr. **26**, 22 (1925).
[4]) Med. Nobelinst. **2**, Nr. 9 (1911).

durch Salzbildung auch angenähert diese Proportionalität zeigt, kann man nicht etwa durch kleineren Zusatz des zu bestimmenden Stoffes diese Fehlerquelle vermeiden. Weiter sind beide Effekte vom p_H wenig abhängig, so dass Verdünnen der anzuwendenden Säure nichts hilft.

Die erhaltenen Dissoziationskonstanten gelten zunächst für etwa 1 norm. Lösung, während die kinetischen Versuche mit 0·01 norm. Lösungen ausgeführt sind. Die Messgenauigkeit liess aber grössere Verdünnungen nicht zu.

Die Rechnungen sind mit drei Dezimalen durchgeführt, um keine neuen Unsicherheiten einzuführen.

Die Versuche ergaben:

Amid		E_1	E_2	Δp_H gem.	Korrektion		korr. Δp_H		$K_b : K_W$	
Milligr.	n	Millivolt			I	II	A	B	A	B
				$t = 19^\circ$						
490	0·958	643	650·5	0·130	0·024	0·045	0·106	0·151	0·29	0·43
438	0·885	644	650	0·104	0·022	0·041	0·082	0·123	0·24	0·38
605	1·20	643·5	653	0·164	0·028	0·055	0·136	0·191	0·31	0·47
344	0·70	645	649·5	0·078	0·016	0·032	0·062	0·094	0·22	0·36
520	1·04	644	653	0·155	0·025	0·048	0·130	0·178	0·34	0·50
459	0·925	644	651·5	0·130	0·022	0·042	0·108	0·150	0·31	0·46
								Mittel:	0·29	0·43
				$t = 50^\circ$						
449	0·905	621	628·5	0·117	0·022	0·042	0·095	0·137	0·28	0·42
508	1·02	621·5	630	0·133	0·023	0·047	0·110	0·157	0·29	0·44
374	0·76	621·5	629	0·117	0·018	0·035	0·099	0·134	0·35	0·49
505	1·015	621	630·5	0·148	0·024	0·047	0·124	0·171	0·34	0·49
384	0·78	621	626·5	0·086	0·018	0·036	0·068	0·104	0·22	0·37
478	0·96	620	628	0·125	0·023	0·044	0·102	0·146	0·28	0·43
								Mittel:	0·29	0·44

Hier bedeutet I die p_H-Korrektion zufolge der Verdünnung der Lösung mit Acetamid und II die Aktivitätsänderung der H^+-Ionen, wenn die Einwirkung des Amids gleich der eines gleichen Prozentgehalts an Rohrzucker wäre. Diese Korrektionen wirken einander entgegen. In A ist nur Korrektion I berücksichtigt, in B beide. $K_b : K_W$ ist jedenfalls von der Temperatur nahe unabhängig und nach Voraussetzung A gleich 0·29, nach B gleich 0·44.

Wenn wir dann setzen $K_{W20} = 0{\cdot}86 \cdot 10^{-14}$ und $K_{W50} = 7{\cdot}0 \cdot 10^{-14}$ (extrapoliert nach Michaelis), ergibt sich:

	A	B
$K_{b20} =$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-15}$	$3{\cdot}8 \cdot 10^{-15}$
$K_{b50} =$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-14}$	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-14}$

Innerhalb dieser Grenzen dürfte wohl der richtige Wert liegen.

Kinetische Versuche.

Die Reaktion wurde durch Bestimmung des entwickelten Ammoniaks verfolgt. Dies geschah durch Oxydation mit Hypobromit nach Rupp und Rössler[1]).

Versuch 1. 0·100 norm. HCl, $p_H = 1{\cdot}04$.

Minuten	NH_3	Rest	log	Minuten	NH_3	Rest	log
1	0·01	3·24	510	1402	1·98	1·27	103
195	0·42	2·83	452	1633	2·18	1·07	029
423	0·78	2·47	392	1828	2·32	0·93	968
				∞	3·25		

$k = 0{\cdot}000295.$

Versuch 2. 0·200 norm. HCl, $p_H = 0{\cdot}76$.

Minuten	NH_3	Rest	log	Minuten	NH_3	Rest	log
1	0·09	3·16	500	378	1·20	2·05	312
98	0·45	2·80	447	463	1·37	1·88	274
183	0·72	2·53	403	574	1·66	1·59	201
288	1·02	2·23	348	691	1·88	1·37	136
				∞	3·25		

$k = 0{\cdot}000540.$

Versuch 3. 0·300 norm. HCl, $p_H = 0{\cdot}59$.

Minuten	NH_3	Rest	log	Minuten	NH_3	Rest	log
1	0·07	3·18	502	320	1·46	1·79	252
90	0·56	2·69	430	405	1·72	1·53	184
160	0·87	2·38	376	526	2·02	1·23	089
				∞	3·25		

$k = 0{\cdot}000783.$

Versuch 4. 0·600 norm. HCl, $p_H = 0{\cdot}30$.

Minuten	NH_3	Rest	log	Minuten	NH_3	Rest	log
1	0·10	3·15	498	257	1·90	1·35	230
57	0·65	2·60	415	317	2·14	1·11	045
107	1·03	2·22	346	377	2·36	0·89	950
177	1·50	1·75	243	428	2·48	0·77	887
				∞	3·25		

$k = 0{\cdot}001340.$

[1]) Arch. d. Pharm. **243**, 104 (1905).

Versuch 5. 1·00 norm. HCl, $p_H = 0.05$.

Minuten	NH_3	Rest	log	Minuten	NH_3	Rest	log
1	0·06	3·18	502	157	1·80	1·44	158
41	0·63	2·61	417	190	2·02	1·22	086
80	1·10	2·14	330	225	2·21	1·03	012
122	1·54	1·70	230	260	2·31	0·93	968
				1400	3·24		

$k = 0{\cdot}002135$.

Versuch 6. 1·50 norm. HCl, $p_H = -0{\cdot}15$.

Minuten	NH_3	Rest	log	Minuten	NH_3	Rest	log
1	0·05	3·20	505	77	1·34	1·91	281
19	0·43	2·82	450	96	1·58	1·67	222
38	0·79	2·46	391	117	1·78	1·47	167
57	1·06	2·19	340	137	1·99	1·26	100
				1400	3·25		

$k = 0{\cdot}00294$.

Versuch 7. 2·00 norm. HCl, $p_H = -0{\cdot}30$.

Minuten	NH_3	Rest	log	Minuten	NH_3	Rest	log
1	0·09	3·16	500	68	1·37	1·88	274
17	0·46	2·79	445	83	1·57	1·68	225
33	0·82	2·43	386	98	1·78	1·47	167
49	1·06	2·19	340	113	1·91	1·34	127
				1400	3·25		

$k = 0{\cdot}00335$.

Versuch 8. 2·60 norm. HCl. $p_H = -0{\cdot}45$.

Minuten	NH_3	Rest	log	Minuten	NH_3	Rest	log
1	0·08	3·18	502	64	1·37	1·89	276
16	0·49	2·77	442	80	1·65	1·61	206
32	0·78	2·48	394	95	1·79	1·47	167
48	1·15	2·11	324	110	2·00	1·26	100
				1400	3·26		

$k = 0{\cdot}00362$.

Versuch 9. 3·12 norm. HCl. $p_H = -0{\cdot}58$.

Minuten	NH_3	Rest	log	Minuten	NH_3	Rest	log
1	0·08	3·20	505	61	1·37	1·91	281
15	0·45	2·83	452	76	1·61	1·67	223
31	0·78	2·50	398	91	1·79	1·49	173
45	1·08	2·20	342	106	1·95	1·33	124
				1400	3·28		

$k = 0{\cdot}00370$.

Zusammenstellung.

Nr.	n	p_H	$10^4 k$	$10^4 k:h^+$	γA	γB	$k:\gamma A$	$k:\gamma B$
1	0·100	1·04	2·95	32·3	0·0258	0·0386	0·01145	0·00765
2	0·200	0·76	5·40	31·1	0·0480	0·0710	0·01125	0·0076
3	0·300	0·59	7·83	30·5	0·0693	0·1017	0·0113	0·0076
4	0·600	0·30	13·40	26·7	0·127	0·181	0·0106	0·0074
5	1·00	0·05	21·35	24·0	0·205	0·282	0·0104	0·0076
6	1·50	— 0·15	29·4	20·8	0·290	0·383	0·0101	0·0077
7	2·00	— 0·30	33·5	16·8	0·367	0·457	0·0091	0·0072
8	2·60	— 0·45	36·2	12·9	0·449	0·554	0·0081	0·0065
9	3·12	— 0·58	37·0	9·7	0·524	0·626	0·0071	0·0059

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: 100 cm³ Salzsäure wurde in einem 200 cm³ Erlenmeyerkolben im Wasserthermostaten von 50° vorgewärmt. Zur Zeit 0 wurde 1 cm³ 1 norm. Acetamidlösung hineinpipettiert und der Kolben wurde umgeschwenkt. Dann wurden 10 cm³ herausgenommen und in einen anderen Kolben pipettiert, wo sie mit $NaOH$ genau neutralisiert wurden. Dann wurde 1 cm³ Bromlauge hinzugesetzt, der Kolben wurde umgeschwenkt, verschlossen, zur Zimmertemperatur abgekühlt und 8 bis 10 Minuten stehen gelassen. (Die Bromlauge wurde bereitet aus: 500 cm³ Wasser, 10 g $NaOH$ und 17 g Brom.) Dann wurde angesäuert, 1 cm³ 5%ige KJ-Lösung zugesetzt und 1½ bis 2 Minuten stehen gelassen. Schliesslich wurde mit 0·0973 norm. Thiosulfat titriert. Die dem Ammoniak entsprechende Thiosulfatmenge wurde in Kubikzentimetern angegeben. In den Versuchen 5 bis 9 wurde der Endpunkt am folgenden Tage bestimmt; das Mittel wurde für die übrigen Versuche verwendet.

Auch das reine Acetamid zeigte von vornherein einen Laugenverbrauch, was bereits Ostwald bemerkte; dies dürfte wohl durch Zerspaltung des Amids in der schwach alkalischen Lösung während der 10 Minuten bedingt sein.

Das Amid war von Kahlbaum bezogen.

Das p_H wurde mit der Wasserstoffelektrode gemessen.

Wegen des grossen Überschusses an Säure verblieb p_H während eines Versuches merklich unverändert und die Reaktion verlief monomolekular. Wie die Esterverseifung ist auch diese Reaktion reversibel; in diesen verdünnten wässerigen Lösungen geht sie aber so weit, dass dies praktisch vernachlässigt werden kann.

Theoretisches.

In der Zusammenstellung findet sich in der 5. Kolumne der Quotient $k:h^+$. Diese Grösse ist bei den früher untersuchten Katalysen konstant (oder sie steigt etwas mit der Azidität, wie es z. B. bei der Inversion der Fall ist). Dies Verhalten war sowohl mit der Ionisationstheorie als mit der Theorie der einfachen Stossreaktion ohne weiteres verträglich, da bisher kein Fall untersucht vorlag, wo der Katalysand zu einem nicht verschwindenden Betrag ionisiert war. Der Fall der Oximspaltung erwies sich nämlich nicht analog sondern mehr kompliziert, als früher angenommen wurde[1]). Beim Acetamid finden wir aber, dass von einer Proportionalität zwischen k und h^+ gar keine Rede ist. Vielmehr steigt k langsamer als h^+, und dies stellt in der Tat „die obere Krümmung" in Skrabals Figuren[2]) dar. In dem einzigen untersuchten Fall, wo diese Krümmung zu erwarten war, wurde sie also aufgefunden, und hiermit ist ein klarer Beweis für die Zulässigkeit der Eulerschen Katalysetheorie gegeben.

Die quantitative Bestätigung findet sich in der Zusammenstellung. Kolumne 6 bis 7 geben den Ionisationsgrad γ des Amids unter Annahme $K_b:K_w = 0{\cdot}29$ bzw. $0{\cdot}44$. Das undissoziierte Amidhydrochlorid wird hier zunächst vernachlässigt, da wir über dessen Menge keine Anhaltspunkte haben. In Kolumne 8 bis 9 findet sich $k:\gamma$, also das Reaktionsvermögen der Amidkationen. Die Konstanz ist in 8 gut und in 9 vorzüglich. Erst in sehr konzentrierten Lösungen, 2 norm. HCl und stärker, zeigt sich ein starkes Abfallen. Das ist auch natürlich, denn wir haben hier durchaus keine verdünnte wässerige Lösung mehr. Es ist aber auch darauf hinzuweisen, dass hier sicher viel undissoziiertes Chlorid zugegen ist. Es liegt nahe zu vermuten, dass die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindung derjenigen des ungeladenen Amids näherkommt als der der Amidkationen (vgl. Acree).

Nun könnte man zwar annehmen, wie auch Skrabal[2]) hervorhebt, dass die reaktionsvermittelnden Moleküle nicht $CH_3CONH_3^+$, sondern damit isomer sind, etwa nur am Carbonyl eine positive Ladung tragen. Solche Ionen finden sich in einer Konzentration proportional derjenigen am Stickstoff ionisierten, und die Versuche entscheiden nicht über die Frage, welche von diesen möglichen Isomeren die reaktionsvermittelnde Molekülart darstellt.

---

1) Ölander, Zeitschr. f. physik. Chemie **129**. 1 (1927).
2) Zeitschr. f. Elektrochemie **33**, 322 (1927).

Noyes und Goebel[1]) nehmen, wie schon erwähnt, Kationen des Acetamids als reaktionsvermittelnde Moleküle an. Ihre Zerspaltung denken sie sich aber NH_3 und positiv geladene Essigsäure

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH^+ \end{matrix}$$

liefernd. Dies scheint eine gezwungene Annahme zu sein. Am nächsten liegt natürlich $CH_3COOH + NH_4^+$. Diese Annahme verwerfen die genannten Autoren, weil HCl das Amid rasch hydrolysiert und die gebildeten NH_4^+-Ionen keine Neigung zeigen, sich mit Essigsäure zu Amid zu verbinden. Hierzu ist jedoch zu bemerken, dass bei Hydrolyseversuchen mit HCl immer grosse Mengen Wasser zugegen waren, die das Gleichgewicht vom Amid weit hinweg verschieben.

Die Oximspaltung wurde von A. Ölander durch folgenden Reaktionsmechanismus erklärt:

$$(CH_3)_2CNOH + H_2O \rightleftarrows (CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NHOH \end{matrix} ;$$

$$(CH_3)_2C(OH)NHOH + OH_3^+ \rightleftarrows (CH_3)_2C(OH)NH_2OH^+ + H_2O;$$

$$(CH_3)_2C(OH)NH_2OH^+ \rightleftarrows (CH_3)_2CO + NH_3OH^+.$$

Die Amidspaltung wäre nicht ganz analog zu schreiben, sondern etwa:

$$CH_3CONH_3^+ + H_2O \rightleftarrows CH_3C \begin{matrix} \diagup OH \\ - OH \\ \diagdown NH_3^+ \end{matrix} \rightleftarrows CH_3C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown\!\diagdown O \end{matrix} + NH_4^+.$$

Wenn man nach Noyes und Goebel annimmt, die Reaktion gehe über $NH_3 + CH_3CO_2H_2^+$, ist nicht, wie diese Autoren getan haben, die Ladung nachher nach dem N überzuführen, sondern vielmehr kommt man dann zu einem am Carbonylsauerstoff ionisierten Amid. Diese Vorstellungsweise dürfte doch nicht so wahrscheinlich, und erst dann in Betracht zu ziehen sein, wenn Versuchsergebnisse gegen die Reaktionsvermittlung der am N ionisierten Moleküle gesprochen haben.

Die Esterverseifung und die saure Spaltung der Glukoside ist in ähnlicher Weise zu formulieren. Bei den einfachen Äthern aber scheinen die Verhältnisse komplizierter zu sein, da hier auch spezifische Wirkungen der verschiedenen Säuren vorzuliegen scheinen (HJ), die noch näher verfolgt werden.

---

[1]) Loc. cit.

Es ist somit erwiesen, dass die tatsächlichen Verhältnisse in keiner Weise mit der „Ionisationstheorie“ in Widerspruch stehen. Wie erklären sich dann die Verhältnisse vom Gesichtspunkt der einfachen Stossreaktion aus? Hier müssen wir wissen, ob die Ionen die gleiche Reaktionsfähigkeit wie die ungeladenen Moleküle haben oder nicht. Hierüber äussern sich unsere Kritiker nicht klar. Skrabal sagt zwar einerseits[1]), dass „die oberen Krümmungen“ der log k-p_H-Kurve erst durch die Eulersche Theorie gefordert werden. Dies ist auch unter jener Annahme zutreffend. S. 332 deutet er aber die Möglichkeit an, dass die Ionen geringere Reaktionsfähigkeit als die ungeladenen Moleküle haben können. Nehmen wir einmal an, die ersteren können nicht reagieren! Wir haben dann (wenn A = gesamtes, a = undiss. Amid) die Reaktionskonstante $k = c_1 h^+ a$, und unter Berücksichtigung von $\frac{a^+}{a} = \frac{K_b h^+}{K_w}$

$$k = \frac{c_1 h^+ A}{\frac{K_b h^+}{K_w} + 1}.$$

Ist dagegen $k = c_2 a^+$, so wird $k = \frac{c_2 \cdot \frac{K_b}{K_w} \cdot h^+ A}{\frac{K_b h^+}{K_w} + 1}$. Die Gleichungen sind identisch.

Es muss dann untersucht werden, woher es kommt, dass die beiden verschiedenen Theorien immer zu demselben Resultat gelangen. Zunächst ist auffallend, dass es notwendig war, anzunehmen, die Ionisation rufe eine gründliche Veränderung der Reaktionsfähigkeit der Molekel hervor, auch wenn dieselbe in entgegengesetzter Richtung als bei Euler ging. Dies scheint merkwürdigerweise Brönsted als so selbstverständlich anzusehen, dass er es gar nicht erwähnt, wenn er aus der Proportionalität von a^+ und ah^+ folgert, es sei unmöglich, zwischen den beiden Auffassungen zu entscheiden.

Wie soll man sich den Vorgang beim Zusammenstoss einer Acetamidmolekel mit einem Wasserstoffion vorstellen? Erstens: Es kann ein Proton Platz wechseln: $CH_3CONH_2 + H_3O^+ = CH_3CONH_3^+ + H_2O$. Die Wärmetönung ist sehr unbedeutend (vgl. S. 115).

Nachher kann z. B. (diese eingehenden Vorstellungen dienen nur dazu, um die Ideen zu fixieren) eine Wassermolekel angelagert und dieser Komplex weiter in Essigsäure und Ammoniumion zerspaltet werden, wie schon oben skizziert wurde.

---

[1]) Loc. cit., S. 328.

Zweitens: Wenn die zusammenstossenden Moleküle einen hinreichenden Energiebetrag besitzen (dieser würde wohl gleich 15400 cal/Grammmol gesetzt werden, dem Temperaturkoeffizienten der Verseifung nach v. Euler und Rudberg entsprechend), so entsteht nach Brönsted ein „kritischer Komplex", der reagiert. Offenbar ist Brönsted der Meinung, dass dieser Komplex keine eigene Gleichgewichtsexistenz besitzen kann, sondern nach einer Zeit, die mit Umlaufszeiten der Valenzelektronen gemessen werden kann, zwei neue Moleküle gebildet worden sind, die sich trennen. Wir nehmen aber an, dass der gebildete Komplex eine bestimmte mittlere Lebensdauer besitzt und somit auch eine bestimmte Konzentration. Der Komplex kann übrigens auch aus dem Zusammenstoss von $CH_3CONH_3^+ + H_2O + 15400$ cal entstehen; welche Bildungsweise überwiegt, ist belanglos. Der Komplex kann jedenfalls als Ion des Acetamid(hydrat)s bezeichnet werden. Er findet sich immer in einer Konzentration proportional derjenigen des $CH_3CONH_3^+$. Erst nach Verlauf einiger Zeit kommen die Elektronen in eine labile Lage und die Zerspaltung des Molekels tritt ein. Wie der eine von uns (A. Ö.) früher geäussert hat[1]), stellt die Brönstedsche Auffassung den Grenzfall für verschwindende Lebensdauer des kritischen Komplexes [= reaktionsvermittelnde Moleküle zweiter Ordnung[2])] dar. Es ist deshalb klar, dass die beiden Anschauungen formell zu denselben Resultaten kommen müssen; ein wesentlicher Unterschied liegt in der Auffassung von der Endlichkeit der kritischen Lebensdauer.

Während aber die Auffassung von Brönsted über „kritische Komplexe", die unter dem Einfluss von Katalysatoren zu erreichenden Geschwindigkeitskonstanten k nicht mit Stoffkonstanten des Substrats zu verknüpfen imstande ist, gestattet die Eulersche Theorie nicht nur die Herleitung der quantitativen Beziehung zwischen Katalysatorkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit, sondern führt in den Fällen, in welchen sich die Dissoziationskonstanten des Substrats messen lassen, zu einer exakten Bestimmung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit der reaktionsvermittelnden Molekülart, und gibt die quantitative Beziehung zwischen Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion einerseits, und Konzentration und spezifischer Reaktionsgeschwindigkeit der reaktionsvermittelnden Ionen andererseits.

Die Einwirkung der Temperatur und des Lösungsmittels denken wir uns in erster Linie als ein Einfluss auf die Konzentration und Beschaffenheit der reaktionsvermittelnden Moleküle.

[1]) Ölander, Zeitschr. f. physik. Chemie **129**, 3 (1927).
[2]) Euler und Josephson, Zeitschr. f. physiol. Chemie **133**, 279 (1924).

Natürlich übt die Feldwirkung der umgebenden Moleküle einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität der Elektronenbahnen im kritischen Komplex aus; diese Einwirkung kann man aber kaum Stossreaktion nennen, sofern nicht der Komplex von einem sehr energiereichen Molekül etwa ganz zerschossen oder sehr stark deformiert würde.

Es ergibt sich somit:

Die saure Hydrolyse des Acetamids geht nicht der Wasserstoffionenkonzentration, sondern der Acetamidkationenkonzentration proportional.

B. Zur Kenntnis des Systems Äthyläther-Chlorwasserstoff-Wasser.

Nach der Theorie der reaktionsvermittelnden Ionen, wie sie einleitend skizziert wurde, ist die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrolyse bestimmt 1. durch die Konzentration der reaktionsvermittelnden Ionen, 2. durch die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit dieser Ionen.

Die Wirkung des Katalysators besteht also im wesentlichen darin, dass die Konzentration der reaktionsvermittelnden Ionen durch Salzbildung mit dem Substrat ausserordentlich stark vermehrt wird.

Es ist nach der Theorie zwar keine unbedingte Forderung, aber im allgemeinen zu erwarten, dass die Hydrolyse eines Substrates um so stärker beschleunigt wird, je mehr das Substrat durch Salzbildung mit dem Katalysator reaktionsvermittelnde Ionen entstehen lässt.

Dabei ist allerdings in erster Linie zu berücksichtigen, dass die Salzbildung des Substrates mit dem Katalysator zu Ionen verschiedener spezifischer Reaktionsfähigkeit führen kann. Immerhin wollen wir von diesem Gesichtspunkt hier absehen und nur die von Skrabal hervorgehobene Bemerkung aufnehmen: „Es sollen also die Konstanten der sauren Verseifung und die Basenkonstanten des Substrates, wenn auch nicht einander proportional, so doch mindestens symbat sein“.

Auf Grund einer qualitativen Überlegung bezüglich der basischen Eigenschaften von Äthyläther, Äthylacetat und Essigsäureanhydrid kommt Skrabal zu der Folgerung: „Die Basenkonstante K_b der drei Substrate nimmt also in folgender Reihe sicher stark zu:

	$(CH_3CO)_2O$	$CH_3COOC_2H_5$	$(C_2H_5)_2O$
K_b →	0·39	0·00661	0·0000006
← k_a			

Die Geschwindigkeitskonstanten der sauren Hydrolysen verhalten sich gerade entgegengesetzt“. — „Wie die Werte K_b der drei Stoffe sicher grössenordnungsmässig verschieden sind, so sind es auch

die Geschwindigkeitskonstanten. Auch die Abstufungen von K_b dürften ähnliche sein wie die von k_a. Der Sinn der Veränderlichkeit von K_b und k_a ist aber ein entgegengesetzter". — „Über das grössenordnungsmässige Verhältnis der drei Konstanten k_a herrscht jedenfalls kein Zweifel".

Man hätte nun erwarten können, dass Herr Skrabal sich über die Konstanten K_b solche Anhaltspunkte verschafft wie sie durch die gegenwärtigen Messmethoden zugänglich sind. Da dies nicht geschehen ist, haben wir den von Skrabal besprochenen basischen Eigenschaften des Äthyläthers einige Versuche gewidmet.

H. N. Draper[1]) hat zuerst Mitteilungen über die erhöhte Löslichkeit des Äthyläthers in starker Salzsäure, und zwar von 38·52%, veröffentlicht. Bald darauf ist dieser Gegenstand von J. Schuncke[2]) ausführlich untersucht worden unter Veränderung sowohl der Temperatur als des HCl-Gehalts. Die Löslichkeit des Äthers stieg stärker als dem HCl-Gehalt proportional. Er ist der Ansicht, die Löslichkeitsänderung sei rein physikalischer Natur. Dagegen meint F. Jüttner[3]), es bilde sich eine Additionsverbindung, die in Wasser sehr leicht löslich, deren Verteilung zwischen Äther und Wasser zugunsten des letzteren verschoben ist. Bei Gegenwart hinreichender Menge HCl mischen sich Äther und Säure in allen Verhältnissen. Wird Wasser und Äther, beide mit HCl gesättigt, gemischt, so geht HCl teilweise ab, die Mischung erwärmt sich, wird kontrahiert (5%) und stellt eine Phase dar.

Die Leitfähigkeit des HCl in (trockenem) Äther ist von Kablukoff[4]) gemessen. Die molekulare Leitfähigkeit nahm mit steigender Verdünnung ab. — Sie ist übrigens sehr klein.

Jüttner nimmt als Verbindung in erster Linie nicht etwa das einfache Oxoniumhydrochlorid an, sondern $\ddot{A}_2HCl$. Doppelmoleküle hiervon findet er mit Schunckes Zahlen verträglich.

Auch mit anderen Säuren gibt Äther ähnliche Erscheinungen.

Es wurde nun versucht, eventuelle basische Eigenschaften des Äthers elektrometrisch zu bestimmen. Käuflicher Äther wurde fünfmal mit Wasser gewaschen und das feuchte Präparat verwendet. 10 cm³ 2·0 norm. HCl wurde in ein kleines Gefäss gebracht, das mit einer Platinwasserstoffelektrode versehen war. Die Flüssigkeit war mittels

[1]) Chem. News **35**, 87 (1877).
[2]) Diss. Tübingen 1878. — Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 331 (1894).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 56 (1901).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 429 (1889).

·5 norm. KCl mit einer Chinhydronelektrode in 0·01 norm. HCl + 0·09 norm. KCl verbunden. Versuchstemperatur 17·5°. Nach Zuströmen des Wasserstoffs stellte sich das Potential bei — 561 Millivolt ein. Wenn das Gefäss verschlossen und der Wasserstoffstrom unterbrochen wurde, verblieb das Potential lange Zeit unverändert („stehende Wasserstoffatmosphäre").

Wenn nach Hinzupipettieren von 3 cm³ Äther, Unterbrechen des Wasserstoffstromes und Verschliessen des Gefässes letzteres geschüttelt wurde, ergaben sich kleinere Potentiale bis 545 Millivolt. Dies ist nicht in Richtung einer Neutralisierung der Säure, vielmehr entspricht dies Potential grösserer Azidität.

Die zugesetzte Äthermenge löst sich nicht völlig in den 10 cm³ Säure. Während der ganzen Versuchsdauer lag immer etwas Äther im Überschuss auf der Säure. Die Lösung kann somit als an Äther nahezu gesättigt angesehen werden.

Oben erwähntes kleine Potential verblieb nicht unverändert. Es stieg meistens in 1 Minute bis etwa 555 Millivolt. Wenn einige Wasserstoffbläschen hindurchgeschickt wurden, stieg meistens das Potential, durch Umschütteln wurde es wieder gesenkt. Sich selbst überlassen, wanderte es mehr oder weniger schnell nach mittleren Werten. Die höchsten erreichten Werte waren 559 bis 560 Millivolt, aber nicht über 561.

Das Schwanken des Potentials ist leicht zu erklären. Es ist nicht in einer Vergrösserung der Azidität, sondern in einer Verminderung des Wasserstoffdruckes zu suchen. Die Elektrode war von einem Glasrohr umgeben, durch welches der Wasserstoff in die Lösung trat. Durch Umschütteln kam die Ätherphase in dieses Rohr, und da sie sehr schnell verdunstet, wurde der Wasserstoff mit Äther verdünnt. Dessen Dampfdruck beträgt bei 17·5° 400 mm Hg. Somit kann die Potentialverminderung nahe $\frac{RT}{2} \cdot \log \frac{760-400}{760} = 9$ Millivolt betragen. Tatsächlich strebte das Potential dem Wert etwa 554 zu.

Wenn wieder Wasserstoff zuströmte, wurde das Rohr von dem nicht in der Säurephase befindlichen Äther weitgehend befreit. Der Partialdruck des Wasserstoffs stieg und somit das Potential.

Ein merkliches Abfallen der Azidität ist also nicht zu beobachten.

Auch in 0·1 und 0·01 norm. HCl war kein solcher Effekt wahrzunehmen.

Die Genauigkeit des Messverfahrens beträgt 1 Millivolt.

Wir können nun eine obere Grenze für die Dissoziationskonstant des Äthers angeben, wenn wir die S. 114 erwähnten Komplikatione vernachlässigen. Es sei: $K_b = \frac{K_w \cdot e^+}{h^+ \cdot e}$.

Hier ist $K_w = 10^{-14}$, $h^+ = 2$, e nach Schunckes Löslichkeits angaben $= 1{\cdot}5$ und mit obengenannter Messgenauigkeit $\frac{e^+}{h^+} < 10^{\frac{1}{58}} - 1$

Somit ist $K_b < \frac{10^{-14} \cdot 0{\cdot}04}{1{\cdot}5} = 3 \cdot 10^{-16}$.

In 2 norm. HCl ist nach Schuncke die Löslichkeitserhöhung gegen reines Wasser 50%. Dies kann durchaus nicht durch eine einfache Salzbildung erklärt werden, denn wie gezeigt verschwinden die Wasserstoffionen nicht. Man könnte versucht sein, eine Verbindung zwischen Äther und undissoziiertem HCl anzunehmen. Dann müsste aber HCl von H^+ und Cl^- nachgeliefert werden, und auch in diesem Fall müsste eine Erniedrigung der Azidität stattfinden. Wir können annehmen, dass es sich hier um physikalische Löslichkeitsänderungen handelt und nicht um Salzbildung. (Jüttner hat auch seine Annahme nicht beweisen können, sondern nur als zweckmässig dargestellt, was damals auch ganz berechtigt war.) Denn eine Verbindung des Äthers mit dem Chloridion, welche die Konzentration der Wasserstoffionen unverändert liesse, ist wohl ziemlich unwahrscheinlich.

Ergebnis. Für Äthyläther ist $K_b < 3 \cdot 10^{-16}$. In welchem Verhältnis die K_b-Werte von Äthylacetat und Essigsäureanhydrid dazu stehen, ist noch nicht bekannt.

Bücherschau.

nleitung für das Organisch-Chemische Praktikum von Dr. Franz Henle. XII + 308 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1927.

Die dritte Auflage der vielfach bewährten Anleitung behält das Prinzip, von theotischen Erläuterungen in diskutierender Form abzusehen und sich im eigentlichen Text uf die Mitteilung der organischen Expd̈r̈⁼ⁿ⁼atier k u n s t zu beschränken, unverändert ei. Die modernsten Fortschritte der organischen Synthese sind im weitesten Umfange erücksichtigt worden, einige Beispiele wurden neu aufgenommen, z. B. Kernseife und cetylzellulose. Verfasser meint, dass eine Erweiterung in Spezialgebiete (Zucker, Eiweiss, erpene, Harze, Alkaloide) sich mit dem Ziel des Buches: grundlegende allgemeine Reakionen an Hand der einfachsten Beispiele für den Anfänger zu bieten, nicht vertrüge. eferent glaubt allerdings, dass dem starken derzeitigen Interesse an der Chemie der aturstoffe entsprechend, hier doch etwas mehr gegeben werden könnte, ohne dem harakter des Werkes Zwang anzutun. Ist doch schliesslich auch die ziemlich breite erücksichtigung der Farbstoffchemie historisch begründet. Auch ist zu erwarten, dass in durch erfolgreiches Studium des Henle organisch-propädeutisch vorgebildeter Stuierender ohne weiteres, d. h. ohne Überleitung durch ein Hilfsbuch der Oberstufe, in welches Henle die Beispiele aus den organischen Spezialgebieten verweisen möchte, zu len bekannten grossen Handbüchern der organischen Methodik greifen kann.

Die Vermehrung des Textes von 224 auf 273 Seiten geht im wesentlichen auf Rechnung der Literaturzitate und der Schlagwortsammlung, die wieder jedem einzelnen Beispiel ngefügt ist und die bis in die neueste Zeit hinein ergänzt wurde (S. 141/142 Wasserstoffionenkonzentration, S. 169 Bisulfitadditionsprodukte, S. 119 Hydrierung). Im analytischen Teil ist die Berechnung der Daten für die Stickstoffbestimmung mit der Fluchtlinientafel von Berl hinzugekommen. Eine höchst wertvolle Neuerung aber bietet das Buch mit einem 25 Seiten (Doppelspalten) umfassenden S t i c h w o r t r e g i s t e r zu der Zitatensammlung. Jedem für sein Fach interessierten Studierenden vermag dieses Register die nützlichsten Anregungen zu geben, vielleicht nicht nur dem Studierenden, sondern, da die grossen Handbücher der organischen Chemie zur Zeit auf weiten Gebieten veraltet und unvollständig sind, gelegentlich auch manchem fertigen Chemiker.

C. Weygand.

Chemikerkalender 1927. Herausgegeben von Professor Dr. J. Koppel. 3 Bände. Julius Springer, Berlin 1927. Preis M. 18.—.

Die bei der Besprechung der vorjährigen Ausgabe hier geäusserte Hoffnung, dass sich für den verdienstvollen bisherigen Herausgeber ein würdiger Nachfolger finden möge, ist in Erfüllung gegangen. Auf der in den letzten Jahren geschaffenen modernen Grundlage sind sachgemässe Erweiterungen vorgenommen worden, sowohl durch Ausbildung vorhandener Teile wie durch Einfügung neuer. Solche sind die Abschnitte über Emissionsspektralanalyse und Fluoreszenzanalyse (G. Scheibe) und „Wirtschaft und Statistik" (Scharf). Die wichtige Tabelle über Eigenschaften anorganischer Stoffe ist ganz neu bearbeitet worden. Im übrigen sind wesentliche Veränderungen nicht zu bemerken, nach Andeutungen des Vorworts scheinen solche für spätere Auflagen in Aussicht genommen zu sein.

C. D.

Eingegangene Bücher.

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Chemische Methoden Teil 2, 1. Hälfte, Heft 4 (Schluss), Lieferung 240. (Urban & Schwarzenberg, Berlin.) M. 16.—.

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Lieferung 244. Sickel, Aminieren und Amidieren. (Urban & Schwarzenberg, Berlin.) M. 10.—.

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Lieferung 245. Köhler, Mikrophotographie. (Urban & Schwarzenberg, Berlin.) M. 15.—.

Classen, Alexander, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 7. Auflage, umgearbeitet von Alexander Classen und Heinrich Danneel. (Julius Springer, Berlin.) Brosch. M. 22.50, geb. M. 24.—.

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Band VI. (Julius Springer, Berlin.) Geh. M. 24.—, geb. M. 25.50.

Fortrat, René, Introduction à l'étude de la Physique Théorique, Ier Fascicule: Mécanique. (Librairie Scientifique J. Hermann, Paris.)

Fortrat, René. IIe Fascicule: Les Vibrations.

Garzula, R., Organometalle. (Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Band XXIX.) (Ferdinand Enke, Stuttgart.) Geh. M. 8.–.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, System-Nummer 19, Wismut. (Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin.)

Oppenheimer, Carl und Pincussen, Ludwig, Die Methodik der Fermente. Lieferung 1. (Georg Thieme, Leipzig.) M. 28.—.

Ostwald, Wilhelm, Lebenslinien, III. Teil. (Klasing & Co., G. m. b. H., Berlin.)

Reilly, Joseph, Rae, William Norman, Wheeler, Thomas Sherlock, Physico-Chemical Methods. (Methuen & Co., Ltd., London.)

Ruff, Otto, Einführung in das chemische Praktikum. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.) M. 4.80.

Samec, M., Kolloidchemie der Stärke. Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellung, Band II. (Theodor Steinkopff, Dresden.) Brosch. M. 30.—, geb. M. 32.–.

Sulfrian, Albert, Lehrbuch der chemisch-technischen Wirtschaftslehre. (Ferdinand Enke, Stuttgart.) Geh. M. 16.50, geb. M. 18.30.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von K. Fajans:

„Quantitatives über die Änderungen der Ionenrefraktion in Kristallgittern" Zeitschr. f. physik. Chemie **130** (Cohen-Festband), 724—731 (1927) soll es heissen:

Auf S. 729, Tabelle 3, erste Zeile, Spalte 7 und 8

	$\varDelta R_a$ ber.	$\varDelta R_k$
statt	R_a ber.	R_k

A. R. [illegible]

ROBERT LUTHER

ZUM SECHZIGSTEN GEBURTSTAGE

2. JANUAR 1928

GEWIDMET

VON

SCHÜLERN UND FREUNDEN

El

zur
und
LiB
gest
in il
man
nach

tran
selb
ausf

Perg
raun
wur
gung
lass
abge
Para
bem
zunä
sung

sche
keit
wich

ze

Elektrolytische Wasserüberführung in wässerigen Bromwasserstofflösungen.

Von

Georg Baborovský und **Alois Wagner.**

(Eingegangen am 10. 9. 27.)

In einer vorangegangenen Abhandlung[1]) wurde eine neue Methode zur Bestimmung der elektrolytischen Wasserüberführung beschrieben und diese Methode auf die wässerigen Lösungen von *LiCl*, *KCl*, *NaCl*, *LiBr*, *KBr*, *NaBr* und *HCl* angewandt. Die gewonnenen Resultate gestatteten die absolute Hydration der Ionen $H^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, Cl' und Br' in ihren Normallösungen unter der Voraussetzung zu berechnen, dass man die elektroosmotische Wasserüberführung in diesen Lösungen vernachlässigen kann.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung des Wassertransportes in normalen Bromwasserstofflösungen. Es wurde dazu derselbe zweiteilige Apparat benutzt, welcher in der früheren Abhandlung ausführlich beschrieben worden war.

Die Versuche wurden immer doppelt ausgeführt, wobei einmal die Pergamentpapiermembran den Anoden-, das zweitemal den Kathodenraum von der übrigen Lösung trennte. Jedes Paar solcher Versuche wurde mit einer neuen Membran ausgeführt, welche vor der Befestigung etwa 15 Minuten mit der untersuchten Lösung in Berührung gelassen wurde. Die Membran wurde nachher mit destilliertem Wasser abgespült, auf beschriebene Weise formiert, getrocknet und mittels Paraffin in dem Seitentubus des Apparates befestigt. Es wurde dabei bemerkt, dass es nicht gleichgültig ist, ob man die frische Membran zunächst an der Anode oder an der Kathode zur Trennung der Lösungen anwendet.

Zur Bereitung der Bromwasserstofflösungen wurde die Kahlbaumsche Bromwasserstoffsäure destilliert und das Destillat mit Leitfähigkeitswasser derartig verdünnt, dass eine 0·96 norm. Lösung dem Gewichte nach bzw. 0·99 norm. Lösung dem Volumen nach resultierte.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **129**, 129 (1927).

Tabelle 1. $\frac{n}{1}$ HBr.

	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode
Voltameterangabe in Gramm Ag	0.0732_8	0.0735_5	0.0725_9	0.0735_2	0.0740_2	0.0735_4
Voltameterangabe umgerechnet in Gramm Br	0.0542_9	0.0544_8	0.0537_8	0.0544_7	0.0548_3	0.0544_8
Die Anodenzunahme in Gramm	0.0542_4	0.0540_0	0.0537_9	0.0545_8	0.0548_2	0.0541_8
Das Gewicht der Elektrodenlösung in Gramm — vor dem Versuche	28·3912	28·4638	28·4608	28·3930	28·3793	28·5089
Das Gewicht der Elektrodenlösung in Gramm — nach dem Versuche	28·3416	28·5217	28·4104	28·4521	28·3292	28·5684
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm HBr in 100 g-Lösung) — vor dem Versuche	7.738_9	7.738_8	7.738_7	7.738_6	7.739_1	7.742_8
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm HBr in 100 g-Lösung) — Anode	7.586_5	—	7.588_1	—	7.583_3	—
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm HBr in 100 g-Lösung) — Kathode	—	7.897_4	—	7.895_7	—	7.898_6
Das Gewicht des übergeführten HBr in Gramm	0·0470	0·0497	0·0467	0·0493	0.048_0	0·0491
Das Gewicht des übergeführten H_2O in Gramm	0·0025	0·0082	0·0037	0·0098	0·0021	0·0104
$1 - N$	0·855	0·905	0·858	0·894	0·864	0.892_5
$(1 - N)$ Mittelwert	0·880		0·876		0·878	
Ξ	0·20	0·67	0.30_5	0·80	0·17	0·85
Ξ Mittelwert	0.43_5		0.55_2		0·51	
Temperatur °C	24·2	22·0	24·0	22·5	22·5	22·4

Die Analysen wurden wiederum gewichtsanalytisch durchgeführt und der Gehalt der Lösung an *HBr* als Bromsilber in bekannter Weise bestimmt. Die Differenz zweier paralleler Bestimmungen betrug im Mittel 0·02 %. Die Genauigkeit der Analysen wird durch die Übereinstimmung der Zusammensetzung der Lösungen vor dem Versuche bewiesen, wie sie in nebenstehender Tabelle angeführt sind.

Um die Gasentwicklung während der Elektrolyse an den Elektroden zu verhindern, wurden die Versuche mit Silberdrahtanoden und mit Kathoden ausgeführt, die mit Silberbromid elektrolytisch überzogen worden waren. Die Gestalt und die Herstellung der Elektroden war dieselbe, wie in der oben zitierten Abhandlung. Während die Gewichtszunahme der Anoden sehr wohl mit der Voltameterangabe übereinstimmte, konnte man das Abbröckeln und mechanische Loslösen des Silberbromids vom Silberdraht der Kathoden nicht verhindern. Deshalb wurde die Kathodengewichtsabnahme aus dem im Voltameter ausgeschiedenen Silber bzw. aus der Anodenzunahme berechnet. Aus demselben Grunde wurde auch die Anführung der Kathodenabnahmen in der Tabelle unterlassen.

Ausserdem ist es interessant zu bemerken, dass die Anodenzunahmen mit den auf Brom umgerechneten Voltameterangaben besonders gut übereinstimmen, falls die Membran an der Anode angebracht ist.

Die durchgesandte Elektrizitätsmenge wurde mit dem Kohlrausch-schen Silbervoltameter gemessen. Die angewandte Stromstärke betrug 10 Milliamp. und die Versuche dauerten 2 Stunden.

Wie bei den in voriger Abhandlung untersuchten Elektrolyten wurde auch bei den Bromwasserstofflösungen gefunden, dass das Wasser infolge der Elektrolyse zur Kathode befördert wird. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Aus den oben angeführten Zahlen geht hervor, dass sowohl die wahren Überführungszahlen des Kations $(1-N)$ als auch die Wasserüberführung Ξ (ausgedrückt in Molen Wasser und bezogen auf 1 F Elektrizität), wie sie sich aus den Anoden- und Kathodenangaben berechnen lassen, nicht besonders gut übereinstimmen, was durch eine Membranwirkung verursacht wird, die mit der Elektroosmose wahrscheinlich nicht zu identifizieren ist. Während sich nämlich aus den Anodenangaben für die Überführungszahl $(1-N)_{H^{\cdot}}$ als Mittel der Wert 0·859 berechnen lässt, ergeben die Kathodenangaben einen bedeutend höheren Wert 0·897. Dieses Ergebnis scheint zu bezeugen, dass die Gegenwart der Pergamentpapiermembran die Erhöhung der

Tabelle 2.
Zusammenstellung der gefundenen Werte für $1-N$ und Ξ.

	$1-N$			Ξ		
	Anode	Kathode	Mittel	Anode	Kathode	Mittel
	0·855			0·20		
			0·880			$0{\cdot}43_5$
		0·905			0·67	
	0·858			$0{\cdot}30_5$		
			0·876			$0{\cdot}55_2$
		0·894			0·80	
	0·864			0·17		
			0·878			0·51
		0·892			0·85	
Mittel:	0·859	0·897	0·878	$0{\cdot}22_5$	$0{\cdot}77_3$	0·50

Elektrolytüberführung an die Kathode verursacht, was auch bei den Versuchen mit Chlorwasserstoff konstatiert wurde. Infolgedessen ist auch der Mittelwert aus den Anoden- und Kathodendaten mit einem gewissen Fehler behaftet und kann nicht für definitiv gehalten werden, solange der Membraneneinfluss nicht näher untersucht und bestimmt werden wird, was den Gegenstand einer weiteren Untersuchung bilden wird.

Ganz analog ergeben die Anoden für die Grösse Ξ im Mittel den Wert 0·23 Mole, die Kathoden dagegen einen höheren Wert 0·77 Mole. Obwohl ähnliche Differenzen von den Werten der Grösse Ξ auch bei anderen untersuchten Elektrolyten beobachtet wurden, erreichten sie bei keinem derselben solche Grösse wie beim Bromwasserstoff.

Dass es sich um keine zufälligen Beobachtungsfehler handelt, welche eben bei der Bestimmung der Wasserüberführung Ξ bedeutend sind, bezeugt die relativ gute Übereinstimmung der Anoden- bzw. Kathodenangaben unter sich und die daraus resultierende Übereinstimmung der Mittelwerte sowohl der Überführungszahl $1-N$ als auch der Grösse Ξ bei den einzelnen Paaren der Versuche.

Als Endresultate ergeben sich aus unseren Messungen für die wahre Überführungszahl des H-Ions in normalen Bromwasserstofflösungen die Zahl 0·878 und für die Wasserüberführung Ξ 0·50 Mol. In beiden Mittelwerten ist der erwähnte Membraneneinfluss (bzw. die Elektroosmose) enthalten.

Wenn man den erhaltenen Wert von Ξ mit dem von **Remy** aus seinen Versuchen[1]) abgeleiteten vergleicht, so ersieht man, dass der unserige etwas niedriger ausgefallen ist als der von **Remy**.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 399 (Tabelle) (1927).

	Remy	Unsere Zahl
Ξ	0·61	0·50

Setzt man die von uns gefundenen Zahlen in die bekannte Gleichung $\xi = (1-n) \cdot x - n \cdot y$[2]) ein, wobei x die Hydratation eines Grammäquivalentes des Kations, y die des Anions bedeutet, so gewinnt man für die normalen Bromwasserstofflösungen die Gleichung:

$$0{\cdot}50 = 0{\cdot}878 \cdot x_{H^\cdot} - 0{\cdot}122 \cdot y_{Br'}.$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich, wenn man den Einfluss der Elektroosmose vernachlässigt, für

$y_{Br'} = 3$ Moleküle H_2O $x_{H^\cdot} = 0{\cdot}99$ Moleküle H_2O,
und für $x_{H^\cdot} = 1$ „ H_2O $y_{Br'} = 3{\cdot}10$ „ H_2O.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Abhandlung wurde die früher beschriebene Methode von Baborovský zur Bestimmung der elektrolytischen Wasserüberführung auf die einfach normalen HBr-Lösungen angewandt, wobei für die wahre Überführungszahl des Kations $(1-N)_{H^\cdot}$ als Mittelwert 0·878 und für die Wasserüberführung Ξ 0·50 gefunden wurde. In beiden Zahlen ist der Membraneneinfluss enthalten. Es ist wiederum konstatiert worden, dass während der Elektrolyse das Wasser zur Kathode transportiert wird. Aus den gewonnenen Zahlen lässt sich unter der Voraussetzung, dass man die Elektroosmose vernachlässigen kann und dass das H-Ion 1 Molekül Wasser bindet, die Hydratation des Br-Ions zu 3·08 Molekülen berechen. Dagegen folgt aus der Voraussetzung, dass das Br-Ion mit 3 Molekülen Wasser wandert, die Hydratation des H-Ions gleich 0·99 Moleküle H_2O, was mit den Ergebnissen der vorigen Abhandlung vollkommen übereinstimmt.

[2]) Unter Ξ verstehen wir in dieser Abhandlung die totale Wasserüberführung, also sowohl die elektrolytische als auch die elektroosmotische. Dagegen ist mit ξ nur die elektrolytische Wasserüberführung gemeint. Unter der Voraussetzung, dass man in normalen Lösungen der untersuchten Elektrolyte die Elektroosmose und die Membranwirkung überhaupt vernachlässigen kann, fallen die beiden Grössen Ξ und ξ zusammen. Dasselbe gilt auch von den Überführungszahlen N und n.

Brno (Brünn), Physikalisch-chemisches Institut
der böhm. technischen Hochschule.

Untersuchungen über photochemische Reaktionen.

Der Einfluss polarisierter Strahlung auf die zwischen Natrium- und Kaliumamalgamen und Wasser stattfindende Reaktion.

Von

Hira Lal Anand und Shanti Swarupa Bhatnagar.

Übersetzt von M. Ruhemann.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 8. 27.)

Semmens[1]) hat gefunden, dass die Hydrolyse von Stärkekörnern sehr viel schneller in polarisiertem als in heterogenem Licht fortschreitet. Baly und Semmens[2]) bemerkten, dass ein ebener polarisierter Lichtstrahl eine beträchtliche Beschleunigung in der Samenkeimung sowie in der Blütenbildung verursachte, doch wurde kein Einfluss auf das Pflanzenwachstum nachgewiesen. Sie zeigten ferner, dass Stärke in einer schwachen Diastaselösung vollständig hydrolysiert wurde, wenn sie polarisiertem Licht ausgesetzt war, während in natürlichem Licht lediglich eine geringe Auskerbung der Körner stattfand.

Jones[3]) gelang es nicht, die Versuche über die Hydrolyse der Stärke in Gegenwart von Gelatinelösung zu wiederholen. Das Misslingen wurde von Baly und Semmens[4]) einem experimentellen Fehler bei den Jonesschen Versuchen zugeschrieben. Auf der Grundlage einer durch polarisiertes Licht bewirkten Reaktionsbeschleunigung konnten Baly und Semmens die Versuchsergebnisse verschiedener Forscher erkären[5]).

Auch die schlechte Wirkung des von den Schneefeldern gestreuten Lichts schrieben sie dem Polarisationszustand dieser Strahlen zu.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **42**, 954 (1923).

[2]) Proc. Roy. Soc. **97** B, 250 (1924).

[3]) Ann. Bot. **39**, 651 (1925).

[4]) Nature Dec. **5**, 817 (1925).

[5]) Knauthe und Kafoid, Bull. Illinois, State Labs., Nat. History **8**, 305 (1908); Padoa, Atti. R. Accad. Lincei **28**, 372 (1919). Morrison, Science **61**, 392 (1925); Macht und Hill, Proc. Soc. Exp. Biol. and Medicine **22**, 474 (1925); Bryant, Journ. Soc. Chem. Ind. **42**, 681 (1924) und Macht, Journ. Soc. Chem. Ind. **42**, 473 (1924).

Als Fräulein Semmens vor kurzem ihre Versuche über die Hydrolyse der Stärke in kleinen Flaschen wiederholte, indem sie Licht verwendete, das durch die Streuung an kolloidalen Partikeln von Takadiastase polarisiert war, erhielt sie wieder positive Ergebnisse. Bhatnagar und Lall[1]) zeigten, dass Cholera- und Typhusbazillen in polarisiertem Licht schneller wachsen als in gewöhnlichem Licht derselben Intensität.

Versuche, welche dieselben Forscher gemeinsam mit Mathur über die Wirkung polarisierter Strahlungen auf den Stoffwechsel bei Kaninchen und Meerschweinchen vornahmen, ergaben ganz ähnliche Resultate. Auf Grund dieser Ergebnisse stellten sie eine Theorie der Temperaturerhöhung auf, die im Laufe des Nachmittags bei normalen Individuen wie auch in gewissen pathologischen Zuständen auftritt[2]).

Im Lichte der obigen Tatsachen erscheint es wichtig, festzustellen, ob der Polarisationszustand des Lichts auf photochemische Reaktionen irgendeinen Einfluss ausübt. Es wird zwar allgemein anerkannt, dass sowohl die Frequenz wie auch die Intensität das photochemische Gleichgewicht beeinflussen, doch wurde die Rolle des Polarisationszustands bisher überhaupt nicht untersucht, obwohl Cotton und Mouton gezeigt haben, dass die Absorption der beiden Komponenten des zirkulär polarisierten Lichts durch Kupfertartrat merklich verschieden ist.

Die nach obigen Richtlinien durchgeführten Untersuchungen müssten offenbar wertvolle Aufschlüsse in bezug auf den Mechanismus photochemischer Reaktionen liefern, und wenn die erzielten Ergebnisse mit den bei gewissen biochemischen Reaktionen beobachteten übereinstimmen, wird es möglich sein, die aus diesen Versuchen gewonnenen Kenntnisse zur Aufklärung jener zu verwenden, da ja die hier untersuchten chemischen Reaktionen gewiss einfacher und leichter verständlich sind als die von früheren Forschern bearbeiteten, komplexen biochemischen Vorgänge.

Mit dieser Absicht wurde die Wirkung von Wasser auf Natrium- bzw. Kaliumamalgam für diesen Teil der Untersuchung gewählt. Die Reaktion, deren Lichtempfindlichkeit von Bhatnagar, Prasad und Mukherjee[3]) nachgewiesen wurde, wird durch keine verwickelten Prozesse verschleiert. Die flüssigen Legierungen von Natrium bzw. Kalium reagieren zwar auch im Dunkeln, indem Wasserstoff und

[1]) Nature, 27. Februar 1926.

[2]) Nature, 3. Juli 1926. V. 11.

[3]) Journ. Ind. Chem. Soc. 1, 263 (1924).

Hydroxyd gebildet werden, doch vollzieht sich die Reaktion sehr viel lebhafter im Hellen. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann ziemlich leicht und genau gemessen werden 1. durch Bestimmung der entwickelten Wasserstoffmengen und 2. durch Titration der gebildeten Alkalien gegen eine Normalsäure. Beide Methoden wurden in der vorliegenden Untersuchung angewendet.

Experimenteller Teil.

Die Amalgame wurden nach der elektrolytischen Methode von Richards hergestellt[1]. Eine gesättigte Lösung von reinem Natriumcarbonat wurde bei Verwendung einer Quecksilberkathode und einer Platinanode elektrolysiert. Ein rechteckiger Halblitertrog diente als Behälter. Nachdem ein Strom von 4 Amp. 3 Stunden lang hindurchgegangen war, wurden die Amalgame breiig. Hierauf wurde vier- oder fünfmal mit destilliertem Wasser und dann noch zweimal mit Alkohol gewaschen. Darauf wurde das Amalgam getrocknet und in das Aufbewahrungsgefäss übergeführt.

Das Quecksilber wurde durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Salpetersäure und Merkuronitrat und darauf folgend mit destilliertem Wasser gereinigt. Schliesslich wurde es destilliert und durch Filterpapier mit Nadelloch filtriert.

Das Aufbewahrungsgefäss bestand aus einem grossen, mit einem Gummistopfen versehenen Scheidetrichter. Es wurde mit einem Wasserstoffgenerator über einen Natronkalkturm und eine Schwefelsäurewaschflasche verbunden. Der Turm hatte noch Zugang zu einem anderen Gefäss, das dazu bestimmt war, das Amalgam in einem Wasserstoffstrom herauszunehmen. Die Gefässe waren mit schwarzem Papier vollständig bedeckt, um zu verhindern, dass die Amalgame dem Licht ausgesetzt wurden.

Verschiedene Methoden lagen nahe, um einen polarisierten Strahl zu erhalten.

1. Nicolsches Prisma.

Hier ist zwar das Licht zu 100% polarisiert, doch lag die wesentliche Schwierigkeit darin, dass das Prisma kein grosses polarisiertes Lichtbündel lieferte. Das durch einen Nicol polarisierte Licht wurde daher durch ein rechtwinkliges Prisma geführt, von dem es total reflektiert wurde und das Amalgam von oben traf, nachdem es das Wasser im Reaktionsgefäss durchlaufen hatte. Diese Methode wurde

[1] Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 601 (1922).

jedoch aufgegeben, weil die Intensität des Lichts durch Absorption unterwegs sehr beträchtlich herabgemindert wurde.

2. Polarisiertes Licht durch Reflexion.

Wegen der Einfachheit und Bequemlichkeit der Anordnung, durch die ein grosser polarisierter Strahl erhalten werden konnte, wurde diese Methode schliesslich verwandt. Man lässt das Licht an einer Anzahl Platten reflektieren. Der Polarisationsgrad hängt von der Anzahl der verwendeten Glasplatten, sowie von dem Einfallswinkel ab.

Der Polarisationsgrad wurde dadurch gemessen, dass die Polarisation mittels einer oder mehrerer schräger Glasplatten kompensiert wurde.

Sieben Glasplatten wurden zwischen die polarisierte Lichtquelle und die mit dem analysierenden Nicol versehene Savartplatte gestellt.

Die Savartplatte ist eine planparallele Platte, die aus einem Quarzkristall unter einem Winkel von 45° zur optischen Achse geschnitten ist. Die Platte wird parallel zur ebenen Oberfläche gespalten; die eine Hälfte wird gegen die andere um 90° gedreht, und darauf werden beide Hälften zusammengekittet.

Die Glasplatten werden gedreht, bis die Savartfransen verschwinden, d. h. bis die infolge des Durchgangs durch die schrägen Platten hervorgerufene Polarisation die ursprünglich in der Lichtquelle vorhandene gegensinnige genau kompensiert. Der Winkel Θ, um den die Platten gedreht worden sind, wird abgelesen.

Wenn Θ den Einfallswinkel auf die schräge Platte und μ den Brechungsindex des Glases bedeutet, so können wir den Winkel Φ des gebrochenen Strahls aus der Beziehung:

$$\frac{\sin\Theta}{\sin\Phi} = \mu \text{ (Brechungsindex)}$$

berechnen.

Brewster fand, dass der Brechungsindex mit dem Tangens des Winkels der grössten Polarisation übereinstimmte, der bei Glas 57·5° beträgt.

Aus der Theorie der Reflexion ergibt sich das Verhältnis der Schwingungsamplitude senkrecht zur Einfallsebene zur Amplitude in der Einfallsebene für den Durchgang durch die beiden Plattenflächen zu $\cos^2(\Theta - \Phi)$; das Verhältnis der Intensitäten wird also das Quadrat dieses Ausdrucks betragen, mithin: $\cos^4(\Theta - \Phi)$.

Wenn wir n-Platten verwenden, müssen wir $\cos^2(\Theta - \Phi)$ in die $n$te Potenz erheben. Das Verhältnis der Intensitäten beträgt also

$$\{\cos^4(\Theta - \Phi)\}^n.$$

Setzen wir dann $\cos^4(\Theta - \Phi) = \frac{1}{x}$, so ergibt sich der Polarisationsgrad in Prozenten zu $\frac{x-1}{x+1} \cdot 100$. Beim Versuch betrug Θ 60·50°, mithin war der Polarisationsgrad 88·3%.

Als Lichtquelle wurde eine gewöhnliche 200 Watt- und 220 Voltglühbirne verwandt. Der verwendete Polarisationsapparat bestand aus zwei hölzernen Kästen, von denen einer fest war, während der andere auf einer mit zwei Scharnierpaaren versehenen Basis entlangschleifen konnte. Der feste Kasten konnte geöffnet werden. Jeder Kasten war an der dem anderen zugekehrten Seite offen. Die Vorderflächen der beiden Kästen waren mit je einem Loch von 7 cm Durchmesser versehen, an dem je eine 14 cm lange Eisenröhre befestigt war, um die

Fig. 1.

Strahlen in die mit schwarzem Papier bedeckten Reaktionskammern zu führen. An der linken Seite des festen Kastens war eine elektrische Glühbirne befestigt. Ein Loch wurde durch die Hinterseite des beweglichen Kastens gebohrt, so dass Licht eintreten konnte. 21 Glasplatten wurden in einem im Kasten angebrachten Rahmen befestigt. Dieser Rahmen konnte gedreht und die Platten auf den gewünschten Winkel eingestellt werden. Die beiden Kästen konnten genähert und voneinander entfernt werden, ohne den Winkel zu verändern, auf den die Platten einmal eingestellt waren. Wenn sie nicht im Gebrauch waren, wurden die Kästen möglichst weit auseinander geschoben, und die Basis wurde zusammengefaltet derart, dass der ganze Apparat sich in einen einzigen grossen Kasten verwandelte. Die einzelnen Teile des Apparats in der Fig. 1 bedürfen keiner Erklärung. Einige Platten

wurden in den festen Kasten gestellt, um die Intensitäten der beiden so erhaltenen Strahlen gleich zu machen. Dünne Milchglasplatten wurden in den Strahlengang gestellt, um homogene Intensität der Strahlenbündel zu verbürgen.

Zwei mit Alaunlösung gefüllte Zellen wurden in den Strahlengang gebracht, um die Wärmestrahlen zu absorbieren. Die Intensitäten der Strahlenbündel wurden mit Hilfe einer empfindlichen Thermosäule und eines Brocagalvanometers gleich gemacht.

Es wurde auch an Hand eines empfindlichen Thermometers festgestellt, dass die Temperaturen der beiden Strahlenbündel identisch waren. Spektralaufnahmen der beiden Bündel wurden gemacht, um festzustellen, ob eine besondere Wellenlänge in einem von ihnen fehlte.

Hier werden lediglich die mit der Titrationsmethode gewonnenen Ergebnisse wiedergegeben, da diese sich bei den Versuchsbedingungen als genauer und überzeugender als die andere herausstellte.

Versuche, bei denen die Schwingung des elektrischen Vektors parallel zur Einfallsebene erfolgte.

Die Versuche wurden in zwei 100 cm³ fassenden Bechern ausgeführt, welche dem Aussehen nach fast identisch waren. Die durch die Reaktion gebildeten Alkalimengen wurden nach bestimmten Zeitabschnitten gemessen. Zu diesem Zweck wurde eine gesättigte Salzsäurelösung hergestellt.

Die beiden Becher wurden in die Reaktionskammern gestellt, d. h. in aussen mit schwarzem Papier bedeckte Holzkästen, und 3 cm³ Amalgam wurden in jeden Becher hineingegeben. Die Becher wurden dann der polarisierten bzw. unpolarisierten Strahlung ausgesetzt. Nach einem Zeitabschnitt von 5 Minuten wurden in einem Abstand von 1 Minute in jeden Becher 25 cm³ Wasser hinzugegeben, da das Auspipettieren eines bekannten Volumens des gebildeten Alkalis einige Zeit in Anspruch nimmt. Nach bestimmten Zeiten wurden aus jedem Becher 5 cm³ Alkali entfernt und gegen Normalsäure titriert. Die so erhaltenen Ergebnisse werden unten angegeben.

Konzentration des Amalgams: 1·310 g Kalium zu 100 cm³ Amalgam. Titer der Säure: $^1/_{54\cdot5}$ norm.

16 derartige Versuche wurden ausgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass im ersten Fall die durch das polarisierte Licht bedingte Beschleunigung etwa 60% beträgt, während bei Vertauschung der Becher die Beschleunigung auf 6% vermindert wird. Die mittlere, dem polarisierten Licht zuzuschreibende Beschleunigung beträgt also fast 33%.

Tabelle 1.

Zeit in Minuten	Unpolarisiertes Licht	Polarisiertes Licht
	Gesamtmenge des gebildeten Alkalis in Gramm	Gesamtmenge des gebildeten Alkalis in Gramm
60	0·00433	0·00484
80	0·00591	0·00848
100	0·00875	0·01223
120	0·01103	0·01700

Tabelle 2 (Becher vertauscht).

Zeit in Minuten	Unpolarisiertes Licht	Polarisiertes Licht
	Gesamtmenge des gebildeten Alkalis in Gramm	Gesamtmenge des gebildeten Alkalis in Gramm
160	0·02062	0·02037
173	0·02228	0·02251
191	0·02369	0·02507
209	0·02548	0·02726

Tabelle 3.

Zeit in Minuten	Unpolarisiertes Licht	Polarisiertes Licht
	Gesamtmenge des gebildeten Alkalis in Gramm	Gesamtmenge des gebildeten Alkalis in Gramm
60	0·00459	0·00734
80	0·00806	0·01260
100	0·01240	0·02075
120	0·01746	0·02810

Tabelle 4 (Becher vertauscht).

Zeit in Minuten	Unpolarisiertes Licht	Polarisiertes Licht
	Gesamtmenge des gebildeten Alkalis in Gramm	Gesamtmenge des gebildeten Alkalis in Gramm
60	0·00587	0·00591
80	0·00851	0·00878
100	0·01237	0·01301
120	0·01715	0·01815

Aus den obigen Zahlen erhellt, dass die Vertauschung der Becher die Beschleunigung der Reaktion sehr erheblich beeinflusst. Das liegt an der Verschiedenheit der Amalgamoberflächen, die in den beiden Bechern dem Licht ausgesetzt werden.

Versuche, bei denen die Schwingungsebene des elektrischen Vektors geändert war.

Der Polarisationsapparat war so eingerichtet, dass die gesamte Anordnung um einen rechten Winkel gedreht werden konnte derart, dass die Schwingung des elektrischen Vektors senkrecht zur Einfallsebene erfolgte. Die Reaktion zwischen Wasser und Kaliumamalgam wurde unter Verwendung der Titrationsmethode untersucht.

Konzentration des Amalgams: 2·067 g Kalium pro 100 cm³ Amalgam. Titer der Säure: $^1/_{48}$ norm.

Tabelle 5.

Zeit in Minuten	Unpolarisiertes Licht	Polarisiertes Licht
	Gesamtmenge des gebildeten Alkalis in Gramm	Gesamtmenge des gebildeten Alkalis in Gramm
20	0·01213	0·00746
30	0·02111	0·01360
40	0·03371	0·02107
50	0·05119	0·03263

Tabelle 6 (Becher vertauscht).

Zeit in Minuten	Unpolarisiertes Licht	Polarisiertes Licht
	Gesamtmenge des gebildeten Alkalis in Gramm	Gesamtmenge des gebildeten Alkalis in Gramm
20	0·00700	0·00746
30	0·01208	0·01308
40	0·01832	0·01952
50	0·02791	0·03021

Aus der Tabelle 5 ist zu ersehen, dass die natürliche Strahlung um fast 55 % wirksamer ist als das parallel polarisierte Licht, doch ist nach Tabelle 6 dieses um 7 % aktiver als jene. Man kann immerhin hieraus schliessen, dass natürliche Strahlung wirksamer ist als parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht.

Die Versuche legen folgende Reihenfolge nahe: Senkrecht polarisiertes Licht, natürliches Licht, parallel polarisiertes Licht.

Die mit Natriumamalgam ausgeführten Versuche gaben ähnliche Resultate. Diese Ergebnisse sind bloss qualitativ vergleichbar, da die Intensität der Lichtquelle schwankte.

Besprechung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen deutlich, dass der Einfluss des Lichts bei diesen Reaktionen bezüglich des Polarisationszustands selektiv ist, und zwar ist der Einfluss am grössten, wenn die Schwingung des elektrischen Vektors in der Einfallsebene und am kleinsten, wenn sie senkrecht zur Einfallsebene erfolgt. Diese Versuche bilden also gegenüber den biochemischen Reaktionen das erste Beispiel eines rein chemischen Prozesses, dessen Selektivität bestimmt nachgewiesen wurde. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, der bemerkenswerten Entdeckung von Elster und Geitel[1]) zu gedenken, dass die Anzahl der von einer dem Licht ausgesetzten flüssigen Natriumlegierung befreiten Elektronen viel grösser ist, wenn der elektrische Vektor in der Einfallsebene schwingt. Diese Feststellungen von Elster und Geitel sind von verschiedenen Forschern, im besondern von Pringsheim und Pohl bestätigt worden. In der Physik heisst dieser Effekt „selektiver Photoeffekt". Es ist von Interesse festzustellen, dass die Reaktion zwischen der flüssigen Natriumlegierung und Wasser ebenfalls selektiv ist, und somit bilden diese Resultate eine wichtige quantitative Bestätigung der von den Physikern vertretenen Ansicht, dass der erste Schritt bei einem photochemischen Prozess in der Emission von Elektronen besteht. Die Tatsache, dass so viel mehr Elektronen aus der flüssigen Natriumlegierung befreit werden, wenn sie senkrecht polarisiertem Licht ausgesetzt wird, d. h. wenn der elektrische Vektor parallel zur Einfallsebene schwingt, deutet darauf hin, dass die Reaktion zwischen dieser Legierung und Wasser, wenn sie überhaupt durch Licht beschleunigt wird, sehr viel mehr in diesem Licht als in natürlichem Licht der gleichen Intensität beschleunigt werden muss. Diese wichtige, von einem neuartigen Standpunkt aus gelieferte Bestätigung bildet eine wesentliche Stütze der Ansicht der Physiker bezüglich des Mechanismus photochemischer Prozesse.

---

[1]) Wied. Ann. **52**, 540 (1894).

Lahore (Indien), Chemisches Institut der Universität des Panjab.

Versuche zur Reduktion der Kohlensäure im Licht.

Von

Emil Baur.

(Eingegangen am 4. 10. 27.)

Im Vergleich zur weiten Verbreitung farbiger Stoffe sind chemische Lichtwirkungen selten. Obwohl wir annehmen müssen, dass die Absorption von einem Lichtquant das getroffene Molekül stets in einen sehr energiereichen Zustand — er wird häufig als „Bohrscher Zustand“ bezeichnet; ich möchte ihn das „Phototrope“ nennen — versetzt wird, hinreichend zu tiefgreifender Zersetzung des Phototropen selbst oder eines anderen Moleküls, auf das die Energie durch „Sensibilation“ übertragen wird, — obwohl sich dies so verhält, so sehen wir doch, dass der Eintritt einer dementsprechenden „Photolyse“ verhältnismässig selten ist. Und unter der Gesamtheit der vorkommenden Photolysen sind wieder diejenigen dünn gesät, die mit grosser Arbeitsleistung verbunden sind. Hieraus folgt, dass zur Umwandlung der eingestrahlten Energie in chemische Energie noch ganz bestimmte, verhältnismässig selten erfüllte, strukturelle Bedingungen innerhalb des absorbierenden Moleküls, oder, wenn die Energie übertragen werden soll, bestimmte topologische Beziehungen zwischen Aktor und Akzeptor vorhanden sein müssen.

Hierüber, also über die konstitutiven Voraussetzungen der Möglichkeit photochemischer Veränderungen, etwas in Erfahrung zu bringen, ist das Hauptproblem der Photochemie. Vorläufig sind wir in diesem Stück rein aufs Probieren angewiesen. Zweifellos spielt die Lebensdauer des Phototropen eine erste Hauptrolle. Wahrscheinlich ist auch ein kaskadenartiges Zurückfallen des gehobenen Elektrons günstig. Die deutliche Symbasie von Fluoreszenz und photodynamischer Wirkung bei Sensibilierungen scheint diesen Gedanken nahe zu legen. Das übrige müssen sterische Verhältnisse besorgen, sowie Reaktionskoppelungen.

Bei der äussersten Seltenheit von Photolysen, die mit einem Potentialhub in der Grösse von etwa 1 Volt verbunden sind, wird man von vornherein anzunehmen haben, dass die Veranstaltungen, die zu der im Chlorophyllkorn vor sich gehenden Reduktion der Kohlensäure

verwirklicht sein müssen, sehr ausgewählter Natur sein müssen. Sie werden schwer zu erraten und schwer zu treffen sein. Unter diesen Umständen ist es das klügste abzuwarten, bis die Wissenschaft weiter gediehen ist. Man kann aber auch versuchen, die Wissenschaft eben dadurch zu fördern, dass man es doch versucht.

Auf die Gefahr hin, dass die tappenden Schritte, die in dieser Absicht unternommen werden können, später, wenn das Problem einmal gelöst, oder wenigstens durchsichtiger geworden ist, sich sehr unbeholfen ausnehmen möchten, beschäftige ich mich schon seit geraumer Zeit mit Versuchen zur Photolyse der Kohlensäure, und habe darüber gelegentlich auch schon Mitteilungen gemacht[1]). Diesen möchte ich den vorliegenden Bericht als Folge hinzufügen. Obwohl bisher meine Versuche gänzlich negativ verlaufen sind, so könnte das Fehlgegangene in Zukunft doch nützlich werden, indem es vielleicht zu neuen Gesichtspunkten verhilft.

1. Perkarbonat.

Durch Untersuchungen über den Becquereleffekt war ich zu einer bestimmteren Vorstellung über den Hergang der Energieübertragung bei einer sensibilierten Photolyse hingeführt worden[2]). Das Phototrope des Sensibilators — gewöhnlich ein Farbstoff — soll gewissermassen mit einem positiven und negativen Pole ausgerüstet sein, der es zu einer molekularen Elektrolyse befähigt. Die Photolyse wird daher ein Oxydationsreduktionsvorgang sein. Elektrolyse und Photolyse treten in Analogie. Erfahrungen in dem einen Felde können auf das andere übertragen werden. Hierin liegt ein heuristischer Wert.

Nun hat bekanntlich R. Willstätter[3]) angenommen, die Kohlensäure gehe im Chlorophyllkorn photolytisch zuerst in Perameisensäure über, welche alsdann in Formaldehyd und Sauerstoff zerfalle. Nach der obigen Theorie müsste die Bildung der Perameisensäure so erklärt werden, dass zuerst in einem anodischen Prozess Perkohlensäure entstünde, und dass zu zweit diese kathodisch zur Perameisensäure reduziert würde. Wenn sich dergleichen im elektrolytischen Versuch nachweisen liesse, so wäre dies eine starke Stütze für den angenommenen Hergang der Photolyse. Deren Schema würde folgendermassen aussehen[4]):

---

[1]) Helv. Chim. Acta **5**, 828 (1922); **6**, 959 (1923).

[2]) Helv. Chim. Acta **1**, 186 (1918).

[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. **50**, 1791 (1917).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 318 (1924).

$$E \begin{cases} \oplus\oplus + H_2CO_3 + H_2O = HO\,.\,CO\,.\,O_2H + 2\,H^{\cdot} \\ \ominus\ominus + H_2CO_4 + 2\,H^{\cdot} = HCO\,.\,O_2H + H_2O = COH_2 + O_2 + H_2O \end{cases}$$

oder: $$H_2CO_3 + 2\,h\nu = COH_2 + O_2.$$

(E bedeutet den optischen Sensibilator.)

Wir haben nun in der üblichen elektrolytischen Anordnung zur präparativen Gewinnung der Überkohlensäure Anode und Kathode (aus Platin) ohne Diaphragma einander gegenübergestellt. Bei der Elektrolyse bildet sich zuerst Percarbonation C_2O_6'', dieses liefert aber durch Hydrolyse (wie bei der Überschwefelsäure) das Ion HCO_4' der Monoperkohlensäure. Würde dieses an der Kathode reduziert zu Perameisensäure, so wäre zu erwarten, dass sich in der elektrolysierten Lösung Formaldehyd würde nachweisen lassen. Der Versuch fiel aber negativ aus.

Ich stellte dann nach den Angaben von Le Blanc und Zellmann[1]) aus Natriumperoxyd das Natrylhydrat NaO_2H, und hieraus durch Einleiten von Kohlensäure in die alkoholisch-wässerige Lösung monoperkohlensaures Natrium, $NaHCO_4$, dar und versuchte dieses Salz durch Natriumamalgam, Magnesium oder Devardalegierung unter verschiedenen Bedingungen, die ich übergehe, zu reduzieren. Ich konnte unter keinen Umständen Reaktion auf Formaldehyd entdecken. Es war also nicht möglich, auf diesem Wege dem obigen Photolysenschema näher zu treten.

2. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Kohlensäure.

Bei der Elektrolyse von Kohlensäure und Hydrocarbonaten kommt man kathodisch bekanntlich nicht über die Ameisensäure hinaus. Nun wies mich mein Kollege Trümpler darauf hin, dass man gewisse stickstoffhaltige Abkömmlinge der Kohlensäure, wie Cyanamid, stufenweise bis zum Methylalkohol reduzieren könne. Vielleicht möchte sich die Natur bei der Photolyse der Kohlensäure gerade dieses Vorteils bedienen. In der botanischen Literatur ist unter anderem die Blausäure als ein mögliches Zwischenglied der Kohlensäureassimilation erwogen worden.

Dieser Spur folgend, belichtete ich wässerige Lösungen von Harnstoff, Cyanamid und Kaliumcyanid[2]) zusammen mit gebräuchlichen, photodynamisch wirkenden Farbstoffen, wie Eosin usw.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 182 (1923).

[2]) Über vermutete, aber nicht bestätigte Reduktion des Cyanions zu Formaldehyd im gelben Blutlaugensalz vgl. E. Baur, Helv. Chim. Acta **8**, 403 (1925).

Hier, wie im folgenden, werden die Belichtungen in flachen verstöpselten Glasflaschen ausgeführt, gewöhnlich versenkt in einer Glaswanne und, wo nötig, an einer drehbaren Scheibe befestigt und in Umdrehung versetzt. Belichtung mit Sonnenlicht oder mit einer 3000 Kerzen-Halbwatt-Lampe. Es interessieren natürlich nur Wirkungen sichtbaren Lichtes.

Wenn hier, wie im folgenden, den aus der photographischen Praxis bekannten, sensibilatorischen Farbstoffen grundsätzlich zugemutet wird, dasselbe zu können, wie Chlorophyll, so ist dies damit zu begründen, dass Chlorophyll zu den Sensibilatoren der photographischen Platte gehört[1]), und dass auch sonst, wie vor kurzem K. Noack[2]) gezeigt hat, bei sensibilierten Photolysen Chlorophyll sich ebenso verhält, wie irgendein photodynamisch wirkender Farbstoff.

In der Erwägung, dem Sensibilator das Geschäft zu erleichtern durch Zufügung eines anodischen Depolarisators wurden wässerige Cyanamidlösungen, mit Eosin sensibiliert, auch mit Zusatz von Benzidinwasser oder Natriumsulfit (oder $Na_2SO_3 + KJ$) exponiert. Als dies nichts fruchtete, versuchte ich es wieder mit zweiphasigen Systemen. Es wurden, wie früher beschrieben[3]), die Müller-Jacobschen Resinatfarben hergestellt mit Rhodamin, Methylgrün und Phosphin als organische Basen, und Zink und Kupfer als anorganische Basen. Man nimmt die Resinatfarben in Benzol auf, fügt eine benzolische Lösung von Benzidin — als anodischen Depolarisator oder Sauerstoffakzeptor — hinzu, und exponiert diese Lösung mit einer wässerigen Cyanamidlösung auf der Drehscheibe, um Emulsion zu bewirken.

Es ist auch an Stelle der Resinatfarben eine benzolische Lösung von Chlorophyll zur Anwendung gekommen. In keinem Falle bekam ich Reduktion. Darunter ist zu verstehen: alle Prüfungen auf Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlenoxyd oder Formaldehyd fallen negativ aus.

3. Magnesia alba.

Bei meinen früheren und auch den letzt erwähnten Versuchen war der leitende Gedanke, den Sensibilator zu fixieren auf Fasern, Stärkekörnern, in Lipoiden, an Harzen, in nichtwässerigen Lösungsmitteln, — nun musste versucht werden, die Kohlensäure oder das Carbonation, bisher in wässeriger Lösung angewendet, in fester Form darzubieten. Der wohlbekannte Fall der sensibilierten photographi-

[1]) Edm. Becquerel, Compt. rend. **79**, 185 (1874).
[2]) Zeitschr. f. Botanik **14**, 1 (1922); **17**, 481 (1925).
[3]) Helv. Chim. Acta **6**, 959 (1923).

schen Schicht schien eine derartige Anordnung gerade zu empfehlen. Also versuchte ich es mit der Anfärbung von Magnesia alba mit Eosin, Rhodamin, Nigrosin, Phosphin, Chinin, Chlorophyll unter mancherlei Abänderung, auch mit Herstellung eines Farblackes unter Vermittlung von Tannin. Indessen bekam ich keinerlei Effekt.

4. Ferrocarbonat, Uranocarbonat.

Sollte ein Erfolg nicht vielleicht dadurch erleichtert werden, dass man ein plurivalentes Kation einführte? Bei Umwandlung des Carbonations in Oxalation würde sich dann der photolytische Prozess als eine einfache Isomerisation darstellen, z. B.:

$$U(CO_3)_2 = UO_2(C_2O_4)$$
$$2FeCO_3 = (FeO)_2(C_2O_4).$$

Zwar sind die entstehenden Oxalate ihrerseits lichtempfindlich, doch sollte dies die Erkennung nicht verhindern; am wenigsten beim Uranylsalz, da dann am Ende Kohlenoxyd zu erwarten wäre.

Die Aussichten für das Gelingen einer solchen Photolyse schienen insofern günstige, als der Prozess sich völlig im Inneren eines Moleküls abspielen würde. Solche Photolysen sind aber entschieden bevorzugt. Unsere Erfahrungen bei der Photolyse des Uranyloxalates[1]) haben dies mit Deutlichkeit gezeigt. Unter Umständen konnte man hier auch auf Sensibilatoren verzichten. Die mit verschiedenen Abänderungen durchgeführten Versuche haben indessen weder mit, noch ohne Sensibilatoren irgendeine Reduktion erkennen lassen[2]).

5. Permutite.

Die unter 3. und 4. verwendeten Carbonate werden von den Sensibilatoren nicht richtig angefärbt. Ich hatte den Eindruck, dass auf eine festere Bindung hingearbeitet werden müsse. Eine solche liesse sich vielleicht erreichen durch Basenaustausch, wie bei den Permutiten. Man könnte etwa im Spurrit ($CaCO_3 . 2\,Ca_2SiO_4$) und

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 318 (1924).

[2]) Molybdän-6-oxalat nach Péchard-Rosenheim [Zeitschr. f. anorg. Chemie **4**, 352 (1893)] wird im Sonnenlicht tiefblau, wobei sich wohl ein Molybdän-4-carbonat bilden dürfte. Es wird angegeben, dass dieses Salz sich von selbst wieder entfärbt unter anscheinender Rückkehr in das Ausgangsprodukt. Man konnte denken, dass dies ebenfalls eine Photolyse in anderem, z. B. rotem Licht wäre. Indessen habe ich die Entfärbung des blauen Stoffes unter Ausschluss von Luft und oxydierenden Einflüssen nicht bestätigen können.

Cancrinit ($CaCO_3 . 3\,NaAlSiO_4$)[1] $Ca^{\cdot\cdot}$ gegen $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ gegen ein Farbstoffkation austauschen. Zugleich müsste man für Permutitstruktur sorgen. Um der Vorteile einer vollkommenen Permutitstruktur sicher zu sein, ging ich vom gewöhnlichen technischen Natriumpermutit aus, verwandelte durch Behandeln mit Ferrosalzlösung in Ferropermutit, hierauf durch Behandeln mit Sodalösung in einen ferrocarbonathaltigen Natriumpermutit — wobei allerdings ein Teil des Ferrocarbonats wegschwimmt — und färbte schliesslich mit Rhodamin, — was weniger gut geht, als mit frischem Permutit. Immerhin erhält man ein Produkt, das Rhodamin und Ferrocarbonat auf der Permutitunterlage enthält. Dasselbe lässt sich natürlich auch mit Uranosalz machen.

Die sperrige Struktur der Permutite erlaubt Wirkungen von Molekül zu Molekül, wie in einer Lösung, zugleich aber örtlich gebunden, also ungestört durch die Molekularbewegung. Damals war gerade durch Arbeiten aus Freundlichs Laboratorium bekannt geworden, dass solche Gebilde für die Energieübertragung von Molekül zu Molekül besonders förderlich sind. Wenn Siliciumoxyhydrid, ein Permutoid, durch Permanganat oxydiert wird, nachdem es zuvor mit Rhodamin gefärbt worden war, so leuchtet dieses in seiner Fluoreszenzfarbe[2]. „Dieser Vorgang" — sagt Freundlich[3]) — „ist gewissermassen die Umkehrung der bekannten Sensibilierung einer photochemischen Reaktion durch Farbstoffe." Wenn es also für die photolytische Reduktion der Kohlensäure gerade auf solche topologische Verhältnisse ankam, so mussten die Aussichten günstige sein.

Erfolg hatte ich jedoch keinen. Zur Analyse der belichteten Permutite wurde mit Salzsäure zersetzt und in den Filtraten auf Oxalsäure, auch auf Ameisensäure, geprüft. Von Kohlenoxyd oder Formaldehyd fehlte auch jede Spur. Allerdings zeigte die mikroskopische Untersuchung, dass die Färbung ungleichmässig war, und — was bedenklicher war — dass die Carbonate wenigstens zum Teil dem Permutitgerüst ungleichmässig auflagen, so dass es fraglich erscheint, ob der bestimmte strukturelle Aufbau, der angestrebt worden war, ausreichend erreicht wurde. Doch hätten sich Anstrengungen zu einer Vervollkommnung in dieser Hinsicht wohl nur dann empfohlen, wenn schon eine positive Andeutung vorgelegen hätte.

---

[1]) Vgl. W. Eitel, Die Synthese der Skapolithe, Tscherm. Mineral. u. Petrogr. Mitt. **38**, 1 (1925).

[2]) H. Kautsky und H. Thiele, Zeitschr. f. anorg. Chemie **144**, 197 (1925); H. Kautsky und O. Neitzke, Zeitschr. f. Physik **31**, 60 (1925).

[3]) H. Freundlich, Kolloidchemie und Biologie, Steinkopff, Dresden **1924**, S. 35.

6. Farblacke.

Um die Verankerung der Carbonate mit dem Sensibilator sicherer zu gestalten, konnte man noch einen Schritt weiter gehen. Es war zu versuchen, zwischen beiden eine chemische Verbindung zu stiften. Zu diesem Zwecke bediente ich mich des Tannins. Das Tannin bildet mit den Schwermetallkationen Komplexe und mit den basischen Farbstoffen Salze. Man bekommt Niederschläge, z. B. von der Zusammensetzung $FeCO_3$-Rhodamin-Tannat. Es war zu prüfen, ob solche Niederschläge die gewünschte Lichtempfindlichkeit besässen. Sie sind leicht herzustellen. Man versetzt z. B. eine neutralisierte Tanninlösung mit Eisenvitriol, fällt die Tinte mit Soda und färbt hierauf mit Rhodamin. Ganz entsprechend lassen sich carbonathaltige Lacke herstellen mit Mn^{II}, Cu^{II}, U^{IV}. An Stelle von Rhodamin kann im allgemeinen irgendein anderer basischer Farbstoff treten. Diese Lacke, unter Variation der Mengenverhältnisse zusammen mit ihren Flotten belichtet, zeigten sich jedoch auch nicht lichtempfindlich.

7. Polyphenolcarbonsäuren.

Aus den bisherigen Misserfolgen war zu schliessen, dass das Carbonation irgendwie unangreifbar sei, und dass man es, um zur Reduktion tauglich zu machen, zuerst in organische Bindung überzuführen habe.

Zwar ist die Carboxylgruppe im allgemeinen schwer reduzierbar. Immerhin gilt z. B. die Benzoesäure für elektrolytisch reduzierbar zum Benzylalkohol[1]). Eine solche Reduktion bedeutet nichts anderes, als Reduktion der Kohlensäure zum Formaldehyd; denn Benzoesäure ist Benzol + CO_2 und Benzylalkohol ist Benzol + H_2CO. Nun weiss man, dass die mehrwertigen Phenole, wie Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol mit Kaliumhydrocarbonat bei mässigen Temperaturen die Kaliumsalze der entsprechenden Carbonsäuren liefern. Für das phloroglucincarbonsaure Kalium ist in Luthers Laboratorium das Gleichgewicht von Af. Hällström[2]) zum erstenmal gemessen worden. Es ist also möglich, von der Kohlensäure, genauer vom Hydrocarbonation, ausgehend in freiwilliger Reaktion zu solchen Carbonsäuren zu gelangen. Andererseits weiss man, dass die freien Säuren ihre Kohlensäure leicht ab-

---

1) Es hat sich allerdings bei vorgenommener Nachprüfung neuerdings herausgestellt, dass die hierüber vorhandenen Angaben zum grösseren Teil irrig sind.

2) Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 2287 (1905); vgl. auch Piazza, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 183 (1918).

geben; nach W. Ostwald[1]) die Phloroglucincarbonsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Gleichgewicht aller dieser Carbonsäuren liegt weit draussen auf seiten des Zerfalls. Es war nun denkbar, dass diese leichte Abspaltung auch für die Reduktionsprodukte gälte, und dass man also bei der Reduktion, und vielleicht gerade bei der photolytischen, dieselben losgelöst vom aromatischen Kern erhielte, d. h. Kohlenoxyd, Ameisensäure oder Formaldehyd.

So könnten Polyphenole, indem sie einmal Hydrocarbonat aufnehmen und sodann in der Photolyse Formaldehyd abgeben, eine Gehilfenrolle bei der Reduktion der Kohlensäure spielen. Ohne darauf auszugehen, die Assimilation im Chlorophyllkorn zu erraten und nachzuahmen, darf doch daran erinnert werden, dass ein solcher Mechanismus mit biologischen Bedingungen durchaus verträglich wäre, um so mehr, als Polyphenole, wie Hydrochinon und andere, in den Blättern vielfach aufgefunden worden sind.

Mit solchen Gedanken unterwarf ich β-Resorcylsäure, Phloroglucincarbonsäure, Gallussäure und deren Salze der Einwirkung verschiedener Sensibilatoren, auch von Chlorophyll, wobei häufig noch ein anodischer Depolarisator, wie Ferrosalz, Natriumsulfit und dergleichen, oder das sehr bequeme, von K. Noack empfohlene Benzidin, zu Hilfe genommen wurde, obwohl sich diese Massnahme eigentlich erübrigt, da das Polyphenol schon für sich den Sauerstoff genügend energisch zu binden vermöchte.

Es wurde teils in wässeriger Lösung, teils in phenolischer gearbeitet. Wenn man wässerige Lösungen von Eosin, Phosphin, Methylgrün, Methylenblau, Rhodamin usw. mit Phenol durchschüttelt, so geht der Farbstoff ganz oder fast ganz in die Phenolphase. Ebenso gehen natürlich die Carbonsäuren zum Teil in die Phenolphase. Es war denkbar, dass in nichtwässerigen Lösungsmitteln, vielleicht weil im Wasser die elektrolytische Dissoziation störend wirken könnte, photochemische Wirkungen deutlicher hervorträten. Nun, das Herbeiziehen einer phenolischen Phase hat doch nichts genützt, weder mit Eosin und dergleichen, noch mit Chlorophyll, welches sich in Phenol (wassergesättigt) stark fluoreszierend auflöst. Ich liess auch noch eine benzolische Phenollösung und benzolische Lösungen der schon oben genannten Magnesium-Resinatfarben auf die Phloroglucincarbonsäure, diese in wässeriger Lösung, einwirken, jedoch vergeblich.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 253 (1889).

Bemerkt sei, dass, wenn man β-Resorcylsäure mit Rhodamin aus wässeriger Lösung zusammen auskristallisieren lässt, völlig homogen durchgefärbte Kristalle in Form rhombischer Tafeln erhalten werden[1]. Belichtet, erleiden sie keine Veränderung.

8. Carboxylhaltige Farbstoffe.

Zuletzt blieb noch die Frage, ob nicht die zu reduzierende Carboxylgruppe selber Bestandteil des Moleküls eines lichtempfindlichen Farbstoffs sein müsse. Oder ob nicht ein Sensibilator, etwa Eosin, auf einen carboxylhaltigen Stoff, der seinerseits ein Farbstoff ist, einwirken sollte? Es kommt häufig vor, dass ein Farbstoff einen anderen, mit dem er zusammen belichtet wird, sozusagen lichtempfindlich macht[2]. Freilich könnte gleich eingeworfen werden, dass ja die Phthaleine Carboxylgruppen enthalten, und man bei ihren Vertretern, zu denen das viel benutzte Eosin gehört, eine derartige Wirkung schon längst hätte bemerken müssen. Es konnte aber sein, dass der Effekt gerade nur an einem Polyphenolcarbonsäurerest aufträte.

Nach Durchsicht der Farbstofftabellen schienen die folgenden Farbstoffe den gestellten Bedingungen zu genügen[3]:

Gallocyanin:

COOH
—N=
$(CH_3)_2N$ —O= O
OH

Pseudopurpurin:

OH
—CO— OH
—CO— COOH
OH

[1] Es gibt nur spärliche Mitteilungen über homogen durchgefärbte Kristalle; vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 543 (1891); Retgers, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 608 (1893); R. Marc, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 710 (1911); Reinders, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 677 (1911); G. C. Schmidt, Ann. d. Physik (4) **65**, 247; H. G. Grimm, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 467 (1924).

[2] Dieser Effekt, noch wenig bekannt, unterliegt einem bestimmten Gesetz, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird.

[3] In dankenswerter Weise erhielt ich Gallocyanin von der Farbenfabrik Huguenin-Basel, Pseudopurpurin von den Farbwerken Leverkusen, während mir der Azofarbstoff von Herrn Kollegen Fierz freundlichst dargestellt wurde.

Azofarbstoff aus Anilin und β-Resorcylsäure:

$$C_6H_5-N{=}N-C_6H_2(COOH)(OH)(OH)$$

Die Belichtungen wurden mit den üblichen anodischen Depolarisatoren in wässeriger Lösung mit oder ohne gleichzeitige Gegenwart von Eosin durchgeführt. Die analytischen Prüfungen auf Formaldehyd und die anderen in Betracht kommenden Reduktionsprodukte, fielen auch hier negativ aus.

Ergebnis.

Wir müssen feststellen, dass alle Schüsse ins Blaue gegangen sind. Die Bedingungen der photolytischen Reduktion der Kohlensäure sind dunkel geblieben. Wir können bloss sagen, es liegt wahrscheinlich weder an der Form, unter welcher die Kohlensäure, noch an der, unter welcher der sensibilierende Farbstoff dargeboten wird. Es wird irgendein anderer Kunstgriff nötig sein, der uns bislang völlig entgeht. Ich möchte noch in Erinnerung bringen, dass die Spuren von Formaldehyd, die man nach C. Baly[1]) bei der Belichtung von Malachitgrün erhält, wahrscheinlich von der Oxydation einer Methylgruppe herrühren, nicht aber von der Reduktion der Kohlensäure, wie ich mit P. Büchi[2]) zeigte.

[1]) Journ. Chem. Soc. **119**, 1025 (1921).

[2]) Helv. Chim. Acta **6**, 959 (1923). Bestätigung: D. Burk, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1819 (1927).

Zürich, Physik.-chem. Laboratorium der Eidgen.-Techn. Hochschule.
Oktober 1927.

Die photochemische Bildung von Phosgen. III[1].

Von

Max Bodenstein und Tadashi Onoda.

(Eingegangen am 12. 10. 27.)

Über Untersuchungen der photochemischen Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd aus dem hiesigen Institut haben kürzlich einerseits Bodenstein und andererseits Schumacher berichtet. Die mitgeteilten Arbeiten haben eiue erhebliche Menge experimentellen und theoretischen Materials gefördert, aber eine auch nur einigermassen abschliessende Erforschung des Reaktionsmechanismus nicht gebracht. So wird der Gegenstand in weiteren Arbeiten verfolgt. Über eine derselben soll hier berichtet werden.

Sie hatte als Hauptaufgabe die Prüfung der Frage, wie es möglich ist, dass nach alten Beobachtungen von Weigert[2]) im Temperaturgebiet messbarer thermischer Gleichgewichte zwischen Bildung und Zersetzung, d. h. über 360°, die Geschwindigkeit beider Reaktionen durch Belichtung erhöht, das Gleichgewicht aber dadurch nicht verschoben wird. Die Frage erschien leicht zu beantworten, als durch die Untersuchung der thermischen Reaktion von Bodenstein und Plaut festgestellt war, dass sowohl die Bildung des Phosgens wie seine Zersetzung durch Chloratome katalysiert werden. Man brauchte sich dann die Wirkung der Belichtung nur als eine Vermehrung der Konzentration der Chloratome vorzustellen, was unzweifelhaft berechtigt ist, und alles war in Ordnung.

Aber durch die in der Abhandlung I zusammengefassten Untersuchungen hatte sich herausgestellt, dass das Reaktionsschema der Dunkelreaktion nicht ohne erhebliche Änderungen auf die photochemische Umsetzung zu übertragen ist, so wie sie sich bei Zimmertemperatur abspielt, und dass es anscheinend durch ein völlig anderes ersetzt wird, wenn der Vorgang im Licht bei höheren Temperaturen

---

[1]) Abhandlung I: Zeitschr. f. physik. Chemie **130** (Cohen-Band), 422 (1927); als Abhandlung II gilt die von Schumacher, Zeitschr. f. physik. Chemie **129**, 241 (1927).

[2]) Ann. d. Physik [4] **24**, 55 (1907).

statthat. Dunkelreaktion und Lichtreaktion vollziehen sich daher in diesen Temperaturgebieten auf ganz verschiedenen Wegen, und Weigerts Beobachtungen werden dadurch sehr schwer verständlich, zumal ja natürlich eine Beschleunigung des Phosgenzerfalls durch Licht (sichtbares Licht, das von Phosgen nicht absorbiert wird) nur möglich ist auf dem Wege der Absorption im Chlor und der so bedingten Sensibilisierung des Phosgens.

Wir haben daher versucht, diese Verhältnisse experimentell zu klären. Dazu haben wir zunächst nochmal die Phosgenbildung im Licht untersucht bei solchen Temperaturen, bei denen die Charakteristika der Umsetzung bei Zimmertemperatur schon verschwunden sind, bei denen aber andererseits die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion noch nicht bemerkbar ist. Das ist das Gebiet von etwa 230 bis 300° C. Dann haben wir bei gesteigerter Temperatur Dunkel- und Lichtreaktion gleichzeitig ablaufen lassen und die Einwirkung der Belichtung auf Geschwindigkeit und Gleichgewicht verfolgt.

Das Gesetz der Reaktion bei 200 bis 300°.

Über den ersten Gegenstand lagen bereits Versuche der Herren Dr. Erwin Heisenberg und Dr. Harteck vor, über die nur in Abhandlung I ganz summarisch berichtet wurde, über die daher hier einiges mitgeteilt werden soll. Sie sind in ähnlicher Weise ausgeführt worden wie die Hauptversuche der Abhandlung I, nur war das Reaktionsgefäss ein anderes und war anders angeordnet. Es bestand aus einem Quarzglasrohr von einem zwischen rechteckig und oval liegenden Querschnitt von etwa 3 mal 5 cm, war etwa 21 cm lang, an den Enden mit kapillaren Zuleitungen versehen und befand sich zur Erwärmung in einem Aluminiumblock, einer nach unten offenen Aluminiumschachtel von 11 cm Höhe und 8 mal 25 cm Querschnitt des Innenraums und von 25 mm Wandstärke. Der Block konnte elektrisch geheizt werden und lag in einem mit Isoliermaterial gefüllten Eisenkasten, der natürlich im Boden einen entsprechenden Ausschnitt hatte. Durch diesen war das Reaktionsgefäss bis an das obere Ende des Heizraumes eingeführt und durch diesen konnte es dann von unten mit einer Soffitenlampe, einer gasgefüllten Wolframlampe von 500 Watt, bestrahlt werden. Das geschah unter Zwischenschaltung einer Bleiglasplatte von 5 mm Dicke, welche die Strahlen unter 420 mμ absorbiert und so nur noch Licht durchlässt, das vom Chlor bei den verwandten Drucken schwach absorbiert wird, so dass die Absorption der Chlorkonzentration proportional gesetzt werden kann.

Von diesem Reaktionsgefäss aber abgesehen war alles wie in Abhandlung I, und es mag nur nochmals gesagt werden, dass die Reaktion durch die am Quarzglasmanometer abgelesenen Druckänderungen verfolgt wurde.

Bei Zimmertemperatur hatte sich als Gesetz der Umsetzung ergeben:

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_1 \cdot J^{1/2}_{\text{absorbiert}}[Cl_2] \cdot [CO]^{1/2}$$

und die Umsetzung wurde durch Sauerstoff gehemmt, der dabei allmählich in Kohlendioxyd überging. Bei der höheren Temperatur fand sich ein ganz anderes Gesetz: keine Hemmung durch Sauerstoff, keine Bildung von Kohlendioxyd und statt der halben Potenzen von $J_{\text{absorbiert}}$ und CO die ersten:

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_2 \cdot J_{\text{absorbiert}}[Cl_2] \cdot [CO].$$

Als Beleg für dieses Gesetz seien einige Messungen des Herrn Harteck[1]) angeführt, bei denen die Intensität der Belichtung hier und da durch eine Blende geändert wurde, die $\frac{1}{2.73}$ des ursprünglichen Lichtes hindurchliess.

Tabelle 1.

Versuch Harteck 5. $[O_2] = 8.0$ mm. $T = 260°$ C. Blende $\frac{1}{2.73}$.

t	CO	Cl_2	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$10^7 \cdot k_2$
0	468.0	102.6	—	—
3	464.0	98.6	1.33	2.83
8	457.5	92.1	1.30	3.11
13	451.5	86.1	1.20	3.38
18	446.5	81.1	1.00	3.24
23	442.5	77.1	0.80	2.88
28	438.5	73.1	0.80	3.25
			Mittel:	3.11
		Blende 1.		
33	431.0	65.6	1.50	7.18
38	424.0	58.6	1.40	8.48
43	418.5	53.1	1.10	8.39
48	414.0	48.6	0.90	8.38
53	410.0	44.6	0.80	8.94
63	407.5	39.1	0.55	7.74
73	399.5	34.1	0.50	9.34
93	393.5	28.1	0.30	7.83
113	389.0	23.6	0.22_5	8.64
			Mittel:	8.32

$8.32 : 2.73 = 3.05.$

[1]) Berliner Dissertation, gedruckt Wien, 1926.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Versuch Harteck 6.

$[O_2] = 8{\cdot}0$ mm. $T = 260^\circ$ C.

Blende $\frac{1}{2{\cdot}73}$.

t	CO	Cl_2	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$10^7 \cdot k_2$
0	102·0	474·6	—	—
2	91·5	464·1	$5{\cdot}2_5$	2·46
4	81·5	454·1	5·0	2·76
6	72·0	444·6	$4{\cdot}7_5$	3·06
8	65·0	437·6	3·5	2·65
11	56·0	428·6	3·0	2·68
15	46·5	419·1	$2{\cdot}4_4$	2·65
20	36·0	408·0	2·1	3·00
25	28·0	400·0	$1{\cdot}6_0$	3·01
			Mittel:	2·73

Versuch Harteck 7.

$[O_2] = 8{\cdot}0$ mm. $T = 260^\circ$ C.

Blende $\frac{1}{2{\cdot}73}$.

t	CO	Cl_2	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$10^7 \cdot k_2$
0	100·5	474·6	—	—
2	89·0	463·1	$5{\cdot}7_5$	2·69
5	74·5	448·6	$4{\cdot}8_5$	2·76
9	61·0	435·1	3·4	2·49
12	51·5	425·6	3·2	2·98
15	44·5	418·6	$2{\cdot}3_5$	2·68
24	29·5	403·6	$1{\cdot}6_7$	3·24
30	23·0	397·1	1·1	2·55
			Mittel:	2·77

Die Konstante k_2 erweist sich also unabhängig von den sehr stark geänderten Konzentrationen von Chlor und Kohlenoxyd. Wird das Mittel der mit der Blende 1 erhaltenen Werte des Versuchs 5 durch 2·73 dividiert, so liefert es den Wert 3·05, der mit dem mit der Blende $\frac{1}{2{\cdot}73}$ erhaltenen praktisch identisch ist.

Die Einflusslosigkeit des Sauerstoffs möge ein Versuch aus der Dissertation Heisenberg illustrieren:

Tabelle 2.

Versuch Heisenberg 31.

333°. $[O_2] = 13{\cdot}4$ mm.

t	CO	Cl_2	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$10^7 \cdot k_2$
0	400·7	175·4	—	—
3	391·8	166·5	2·97	(25·2)
8	387·9	162·6	0·78	7·4
18	382·9	157·3	0·66	6·1
28	375·3	150·0	0·60	7·3
38	369·9	144·6	0·54	6·6
48	365·2	139·9	0·47	6·3
58	359·2	133·9	0·52	7·5
98	357·0	131·7	0·33	5·6
			Mittel:	6·7[1]

Versuch Heisenberg 32.

333°. $O_2 = 0$.

t	CO	Cl_2	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$10^7 \cdot k_2$
0	305·9	358·3	—	—
2	292·7	345·1	6·60	(18·0)
5	283·4	335·8	3·10	(9·4)
8	277·5	329·9	2·00	6·5
11	271·6	323·0	1·96	6·7
14	266·0	318·4	1·86	6·7
17	260·0	312·4	2·00	7·7
20	255·7	307·5	1·63	6·6
25	246·5	298·9	1·72	7·5
30	238·5	290·9	1·60	7·6
35	231·6	284·0	1·38	7·2
40	224·4	276·8	1·44	8·1
45	218·0	270·4	1·28	7·8
50	212·1	264·5	1·18	7·8
55	208·2	260·4	0·78	5·4
65	199·8	252·0	0·94	7·1
			Mittel:	7·1[1]

[1]) Die für die Mittelwerte nicht benutzten sehr grossen Anfangswerte der k_2 werden weiter unten ihre Erklärung finden (siehe Fussnote S. 164).

Herr Heisenberg hat auch in einigen Versuchen gezeigt, wie die bei niederen Temperaturen geschwinde sensibilisierte Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Kohlenoxyd mit steigender Temperatur immer langsamer wird. Dazu wurde ein Gasgemenge, das bei Zimmertemperatur praktisch nur Kohlendioxyd liefert, d. h. Kohlenoxyd mit wenig Chlor und viel Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen belichtet. Die Druckabnahme ist unter diesen Umständen fast über die ganze Umsetzung hin konstant und ein Mass für die Bildung von Kohlendioxyd. (Vgl. Abhandlung I, S. 429.) Dabei ergaben sich folgende Mittelwerte für diese Geschwindigkeit:

Versuch	Heisenberg	17	59°	0·19 mm/min.
„	„	18	132°	0·10 „
„	„	19	165°	0·04 „
„	„	20	197°	0·025 „

Die absolute Grösse dieser Geschwindigkeit hat keine Bedeutung, da die Versuche mit einem ganz abweichenden Apparat gemacht wurden. Aber sie zeigen unverkennbar, wie mit steigender Temperatur die Kohlendioxydbildung langsamer wird. Es darf dann geschlossen werden, dass bei noch höheren Temperaturen, wo der Sauerstoff nicht mehr hemmt, auch keine Umsetzung desselben mit Kohlenoxyd mehr stattfindet.

Dies allmähliche Verschwinden der sensibilisierten Bildung von Kohlendioxyd haben wir nun versucht, analytisch festzustellen. Zu dem Zweck haben wir bei Temperaturen zwischen 150 und 300° in unserem, dem von Heisenberg und Harteck völlig analogen Reaktionsgefäss — das nur diesmal aus Borosilikatglas bestand — gemessene Drucke von Kohlenoxyd, Chlor und Sauerstoff miteinander reagieren lassen, natürlich unter Beobachtung der Druckänderung. Nach Ablauf einer passenden Zeit wurde die Belichtung eingestellt und Gasproben entnommen in vorher evakuierte Pipetten, wobei natürlich der Druck nach der Verteilung der Gase wieder gemessen wurde. In eine solche Pipette wurde Jodkaliumlösung eingelassen und in ihr das Chlor durch Titration mit Thiosulfat und die durch die Hydrolyse des Phosgens gebildete Salzsäure — nach Wegkochen der Kohlensäure — mit Baryt titriert. In eine andere Pipette liess man luftfreie Kalilauge eintreten, welche alles ausser Kohlenoxyd und Sauerstoff absorbierte. Das Volumen dieser Gase wurde dann durch Auswägen mit der Kalilauge bestimmt.

Die Ermittlung des Kohlendioxyds liess sich nun auf zwei Wegen erreichen. 1. Die Druckabnahme setzt sich zusammen aus der für die Reaktion

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

und der für

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2.$$

Wenn nun mit P der Anfangsdruck der Gasmischung, mit p der Enddruck derselben und mit p_{Cl_2}, p_{COCl_2}, p_{CO+O_2} die der einzelnen Bestandteile des letzteren bezeichnet werden, alles bezogen auf das Volum und die Temperatur des Reaktionsgefässes, so ist die beobachtete Druckabnahme:

$$P - p = p_{COCl_2} + \frac{1}{2} p_{CO_2},$$

daher

$$p_{CO_2\,\mathrm{I}} = 2\,(P - p - p_{COCl_2}).$$

2. Das Gasgemisch mit dem Enddruck p setzt sich zusammen aus CO_2, Cl_2, $COCl_2$, CO, O_2; von denen sind alle analytisch ermittelt ausser CO_2 ($CO + O_2$ nur als Summe). Es ist daher

$$p_{CO_2\,\mathrm{II}} = p - (p_{Cl_2} + p_{COCl_2} + p_{CO+O_2}).$$

Natürlich sind beide Methoden zur Ermittlung des Kohlendioxyds Differenzmethoden, die nicht allzu genau sind insbesondere infolge der nötigen Umrechnungen der titrierten oder bei Zimmertemperatur gemessenen Substanzmengen auf Volum und Temperatur des Reaktionsgefässes. Aber sie genügen vollständig, um das allmähliche Verschwinden der Bildung von Kohlendioxyd mit steigender Temperatur zu erweisen.

Zunächst mögen für einen Versuch die direkten Beobachtungen mitgeteilt werden, zur Illustration der Genauigkeit:

Anfangsdruck bei 197·5° C: (308·2 mm O_2 + 304·0 mm CO + 79·8 mm Cl_2) = P = 692·0 mm. Zeit der Belichtung 1107 Minuten. Enddruck p = 517·0 mm. Nach Verteilung der Gase auf Reaktionsgefäss und eine Analysenpipette von 25·0 cm³, die sich bei 19·5° befand, betrug der Druck 413·9 mm. In der Bürette befanden sich nun $\frac{25{\cdot}0 \cdot 413{\cdot}9 \cdot 273}{22{\cdot}41 \cdot 760 \cdot (273 + 19{\cdot}5)} = 0{\cdot}5673$ Millimole Gas. Davon sind nach den Ergebnissen der Titration 0·0306 Millimole Chlor (4·80 cm³ 0·1275 norm. Thio.) und 0·0571 Millimole Phosgen (1·74 cm³ 0·0656 norm. Baryt).

Von dem Gesamtenddruck im Reaktionsgefäss sind daher

$$517{\cdot}0 \cdot \frac{0{\cdot}0306}{0{\cdot}5673} = 27{\cdot}9 \text{ mm Chlor und } 517{\cdot}0 \cdot \frac{0{\cdot}0571}{0{\cdot}5673} = 52{\cdot}0 \text{ mm Phosgen.}$$

Eine Wiederholung der gleichen Bestimmungen mit einem Analysengefäss von 50·0 cm³ gab nach der Verteilung einen Druck von 292·6 mm. Die Titrationen brauchten analog 6·80 cm³ Thio und 2·45 cm³ Baryt, entsprechend 27·9 mm Cl_2 und 51·6 mm $COCl_2$.

Daher Cl_2 = 27·9, 27·9 Mittel 27·9 mm

$COCl_2$ = 52·0, 51·6 Mittel 51·8 mm.

Mit $COCl_2 = 51{\cdot}8$ mm liefert die erste Methode zur Bestimmung des Kohlendioxyds: $p_{CO_2\,I} = 2\,(P - p - p_{COCl_2}) = 2 \cdot (692{\cdot}0 - 517{\cdot}0 - 51{\cdot}8) = 246{\cdot}4$ mm.

Für die zweite Methode zur Kohlendioxydbestimmung wurde noch einmal die 25·0 cm³-Pipette gefüllt, wodurch der Druck auf 237·9 mm sank. Volum von $CO + O_2$ nach Absorption mit Kalilauge 3·06 cm³ (gemessen bei 18·5° C und 771·1 mm Barometer — [251 mm $KOH = 19{\cdot}4$ mm Hg] — 15·8 mm Wasserdampftension) — 0·087 cm³ Luft, die aus der Kapillare unter dem Hahn durch die eindringende Kalilauge eingeführt waren. Das gibt $CO + O_2 = 0{\cdot}1204$ Millimole. Gesamtinhalt der Pipette (25 cm³, 237·9 mm, 19·5° C) 0·3272 Millimole, daher $p_{CO + O_2}$ im Reaktionsgefäss $517{\cdot}0 \cdot \frac{0{\cdot}1204}{0{\cdot}3272} = 190{\cdot}2$ mm und $p_{CO_2\,II} = p - (p_{Cl_2} + p_{COCl_2} + p_{CO + O_2}) = 577{\cdot}0 - 27{\cdot}9 - 51{\cdot}8 - 190{\cdot}2 = 247{\cdot}1$ mm gegen 240·4 mm nach I.

Eine Übersicht über die gesamten Versuche zeigt Tabelle 3 (a. f. S.), zu der nur noch zu bemerken ist, dass t die Zeit der Belichtung der Gase bedeutet.

Die Zahlen lassen erkennen, wie mit steigender Temperatur die Bildung von Kohlendioxyd immer schwächer wird, um bei 274 und 300° vollkommen zu verschwinden, selbst bei solchen Verhältnissen von $[Cl_2]:[O_2]$, wo bei Zimmertemperatur praktisch ganz ausschliesslich Kohlendioxyd sich bilden würde. (Versuch C 1ff.)

Wir sind dann weiter dazu übergegangen nachzuprüfen, ob tatsächlich bei diesen höheren Temperaturen das von den Herren **Heisenberg** und **Harteck** beobachtete Gesetz die Reaktionsgeschwindigkeit beherrscht. Wir haben also bei 300°, später auch bei etwas tieferen Temperaturen Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit ausgeführt mit den aus den bisherigen Arbeiten sich ergebenden Versuchsmethoden, ohne irgendwelche Neuerungen[1]).

Dabei stellte sich heraus, dass wir im Laufe eines Versuches immer fallende Konstanten erhielten, gleichgültig, ob wir nach der für Zimmertemperatur gefundenen Gleichung

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_1 \cdot [Cl_2]^{3/2} \cdot [CO]^{1/2}$$

rechneten, oder nach der von **Heisenberg** und **Harteck**

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_2 \cdot [Cl_2]^2 \cdot [CO].$$

Als Grund fanden wir schliesslich, dass im Laufe der Umsetzung eine Trocknung der Gase stattfindet, die, wie das wenigstens für Zimmertemperatur bekannt ist, die Geschwindigkeit erheblich herabsetzt. Die Zeiten, in denen bei diesen Versuchen die Wasserspuren

[1]) Nur ein Unterschied war vorhanden: unser Reaktionsgefäss war von Borosilikatglas, weil das Quarzgefäss anderweitig gebraucht wurde.

Tabelle 3.

A. $P_{O_2} = 300$, $P_{CO} = 300$, $P_{Cl_2} = 50$, $t = 90°$.

Nr.	Temp.	P	p	p_{Cl_2}	p_{COCl_2}	$p_{CO + O_2}$	$p_{CO_2\,I}$	$p_{CO_2\,II}$
1	150	656·0	525·0	37·6	12·2	247·5	225·6	277·7
2	199	650·0	569·6	31·1	19·4	398·0	122·0	121·1
3	254	650·0	612·0	18·9	31·9	549·6	12·2	11·6
4	274	650·0	619·9	22·1	30·4	568·8	— 0·6	— 1·4

B.

Nr.	Temp.	t	P	P_{O_2}	P_{CO}	P_{Cl_2}	p	p_{Cl_2}	p_{COCl_2}	$p_{CO + O_2}$	$p_{CO_2\,I}$	$p_{CO_2\,II}$
1	191	998	606·6	289·1	300·6	17·6	468·4	4·1	13·7	201·3	249·0	249·3
2	197	1107	692·0	308·2	304·0	79·8	517·0	27·9	51·8	190·2	246·4	247·1
3	224	1168	663·0	307·3	303·2	52·5	548·4	3·9	49·3	364·1	130·6	131·1
4	252	1035	664·2	301·0	310·1	53·1	593·6	3·4	49·5	499·5	42·2	41·2

C.

Nr.	Temp.	t	P	P_{O_2}	P_{CO}	P_{Cl_2}	p	p_{Cl_2}	p_{COCl_2}	$p_{CO + O_2}$	$p_{CO_2\,I}$	$p_{CO_2\,II}$
1	300	1227	641·1	302·9	331·7	6·5	634·8	0·3	6·3	629·0	0	— 0·8
2	300	1210	626·0	307·6	301·8	15·6	612·0	1·8	14·3	596·4	— 0·6	— 0·5
3	300	1096	638·7	321·5	291·5	25·7	613·5	1·0	25·1	587·8	— 0·2	— 0·4
4	300	195	634·5	303·4	300·5	30·6	620·4	16·7	14·1	—	0	—
5	300	1045	651·8	305·0	291·5	55·3	601·4	5·0	50·4	—	0	—
6	300	1150	676·4	307·3	302·9	66·2	612·4	2·8	65·1	546·2	— 1·4	— 1·7
7	300	1101	687·1	299·0	306·3	81·8	607·5	2·4	79·8	526·0	— 0·6	— 0·7
8	300	2642	676·3	293·0	290·9	92·4	581·6	2·3	92·5	488·6	+ 4·4	— 1·8
9	300	2636	689·4	283·5	290·8	115·1	574·1	1·0	115·5	458·0	— 1·4	— 0·4

der Gase mit Phosgen in Berührung sind, genügen zu einer weitgehenden Hydrolyse des letzteren, also zur Vernichtung des Wassers[1], insbesondere, wenn man den Gasen nach Erzeugung bescheidener Phosgenmengen ein paar Stunden Zeit gibt, im Dunkeln die Hydrolyse zu vollenden.

Nach solcher Vorbehandlung ergaben die Messungen Konstanten, die nicht nur innerhalb jeden Versuchs unverändert bleiben, sondern auch von den Anfangskonzentrationen unabhängig sind. Unterlässt man solches Abstehenlassen, so sind die Konstanten im Anfang zu hoch und fallen dauernd, erreichen aber im Laufe der Umsetzung jenen konstanten Endwert. Setzt man schliesslich von vornherein ein paar Millimeter Wasserdampf der Gasmischung zu, so gibt das eine erhebliche Steigerung der Anfangsgeschwindigkeit, starken Abfall und Konvergenz gegen den gleichen Endwert, dessen völlige Erreichung allerdings nicht beobachtet wurde.

Die Tabellen 4 bis 7 bringen die Belege hierfür.

Tabelle 4.
302°. Abstehen 10 Minuten vor den Belichtungen.

Δt	Cl_2	CO	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_2 \cdot 10^7$
0	298·2	100·7	—	—
1	294·8	97·3	6·9	8·16
2	285·4	87·9	5·9	8·24
2	275·3	77·8	4·2	7·12
2	267·5	70·0	3·65	7·29
2	261·2	63·7	2·6	5·97
2	256·4	58·9	2·2	5·68
3	252·0	54·5	1·47	4·25
3	248·0	50·5	1·20	3·86
3	244·6	47·1	1·07	3·80
3	241·8	44·3	0·83	3·21
5	238·7	41·2	0·72	3·07
5	235·3	37·8	0·66	3·15
5	232·4	34·9	0·50	2·65
8	229·3	31·8	0·45	2·82
9	225·5	28·0	0·444	3·11
10	222·0	24·5	0·34	2·81
10	218·6	21·1	0·30	2·97
13	215·8	18·3	0·207	2·43
			Mittel:	2·91

Tabelle 5.
302°. Abstehen $3^1/_2$ Stunden vor den Belichtungen.

Δt	Cl_2	CO	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_2 \cdot 10^7$
0	316·7	302·1	—	—
2	286·8	272·2	7·15	3·16
2	274·3	259·7	5·3	2·71
2	263·8	249·2	5·2	2·99
2	254·1	239·5	4·55	2·94
2	245·4	230·8	4·1	2·95
3	235·9	221·3	3·63	2·95
3	226·1	211·5	2·87	2·65
3	217·6	203·0	2·8	2·91
3	209·6	195·0	2·53	2·95
3	202·6	188·0	2·25	2·91
4	195·4	180·8	1·95	2·83
5	187·1	172·5	1·76	2·91
5	178·9	164·3	1·52	2·89
5	171·9	157·3	1·30	2·79
5	165·5	150·9	1·24	3·00
5	159·4	144·8	1·20	3·26
8	152·6	138·0	0·962	2·99
10	144·5	129·9	0·85	3·13
10	136·7	122·1	0·71	3·11
11	130·5	115·9	0·482	2·44
16	124·0	109·4	0·475	2·95
			Mittel:	2·93

[1] In Hannover hat etwa 1922 auf meine Veranlassung Herr Meltzer besondere Versuche über diesen Gegenstand ausgeführt, als deren Resultat mir Obiges in Erinnerung

Hier in Tabelle 5 machen sich die geringen, auch im Dunkeln schon in der Abstehzeit gebildeten Phosgenmengen schon bemerkbar. Ein völlig analoger Versuch mit den Anfangskonzentrationen $[Cl_2] = 423.0$ und $[CO] = 217.0$ begann mit den Konstanten 4·52, 4·04, 3·67 um dann solche zu liefern, die um den Mittelwert 2·83 schwankten.

Tabelle 6.

Belichtung in drei Etappen unmittelbar nach der Mischung. Dann $3^1/_2$ Stunden Abstehen und dann ständige Belichtungen.

Δt	Cl_2	CO	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_2 \cdot 10^7$
0	302·3	302·1	—	—
1	291·2	291·0	22·2	9·00
1·5	·267·2	267·0	16·67	8·54
3	241·3	241·1	8·67	6·06
		3·5 Stunden Abstehen.		
1	216·7	216·5	3·3	3·25
2	212·3	212·1	2·7	2·82
2	207·1	206·9	2·5	2·82
2	202·3	202·1	2·35	2·84
2	197·8	197·6	2·15	2·78
3	192·8	192·6	1·9	2·65
3	187·3	187·1	1·73	2·64
3	182·2	182·0	1·63	2·70
3	177·4	177·2	1·53	2·75
5	171·4	171·2	1·48	2·94
5	164·7	164·5	1·20	2·69
5	159·0	158·8	1·10	2·74
5	153·6	153·4	1·06	2·93
5	148·9	148·7	0·82	2·48
10	142·9	142·7	0·79	2·71
10	135·3	135·1	0·73	2·95
10	128·8	128·6	0·57	2·67
10	123·3	123·1	0·53	2·90
10	118·5	118·3	0·42	2·53
12	114·0	113·8	0·408	2·76
24	107·5	107·3	0·333	2·69
			Mittel:	2·77

Bei zwei weiteren Versuchen wurde wieder unmittelbar nach der Mischung belichtet, dann 30 bis 75 Minuten im Dunkeln stehen gelassen, dann wieder einige Belichtungen vorgenommen, wieder 1 bis 2 Stunden im Dunkeln stehen gelassen und wieder belichtet: hohe Anfangsgeschwindigkeiten ($k_2 = 11$ bis $13 \cdot 10^{-7}$) waren nach dem ersten Abstehen stark vermindert, um nach dem zweiten Abstehen auf den Normalwert zu sinken.

ist, wenn ich auch über die zahlenmässigen Ergebnisse der Arbeit leider kein Material besitze. *Bodenstein.*

Tabelle 7. 302°. **1·4 mm Wasserdampf zugesetzt, sofort nach der Mischung belichtet.**

Δt	Cl_2	CO	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_2 \cdot 10^7$
—	302·1	300·1	—	—
1	286·7	284·7	30·8	13·1
1	259·4	257·4	23·8	13·8
2	228·9	226·9	18·6	15·7
2	197·7	195·7	12·6	16·5
2	175·7	173·7	9·4	17·5
2	159·0	157·0	7·3	18·3
3	143·4	141·4	5·57	19·1
3	128·2	126·2	4·53	21·8
3	116·9	114·9	3·03	19·3
3	108·6	106·6	2·47	19·7
7	98·2	96·2	1·93	20·8
5	88·1	86·1	1·32	19·7
5	82·3	80·3	1·02	18·3
10	76·3	74·3	0·68	15·7
10	71·7	69·1	0·25	6·9
21	69·1	67·1	0·124	3·8

Die Mittelwerte der „trockenen“ Konstanten vereinigt mit den Konzentrationen der reagierenden Gase, bei denen sie beobachtet wurden, die

Tabelle 8.

Tabelle	Cl_2	CO	$k_2 \cdot 10^7$
4	241·8 — 215·8	44·3 — 18·3	2·91
5	316·7 — 124·0	302·1 — 109·4	2·93
6	216·7 — 107·5	216·5 — 107·3	2·77
—	295·6 — 225·0	89·6 — 19·7	2·83
—	67·2 — 57·1	270·8 — 260·9	2·72
—	128·2 — 47·4	344·3 — 262·4	2·90

Es unterliegt demnach gar keinem Zweifel, dass die Reaktion nach dem verwandten Geschwindigkeitsgesetz verläuft, wenn die Gase einmal diesen Zustand, den wir als Trockenheit ansehen, erreicht haben, und nach diesen unseren Messungen kann auch wohl kaum bezweifelt werden, dass es sich bei dieser Veränderung des Zustandes der Gase um eine Trocknung handelt.

Aber dem widersprechen scheinbar ein wenig die älteren Versuche von **Heisenberg** und **Harteck**. Hier ist von einem Rückgange der Konstanten nichts zu merken, und wenn auch solche „Abstehversuche“ wie von uns nicht gemacht worden sind, so hätten sie doch vielleicht ähnliche Veränderungen zeigen sollen, wie in Tabelle 4. Aber diese Versuche sind bei wesentlich niedrigeren Temperaturen gemacht. Die

photochemische Umsetzung wird schneller mit fallender Temperatur, die Hydrolyse langsamer, und so mag schon wenig unterhalb unserer Versuchstemperatur ein Zustand eintreten, bei dem die Hydrolyse innerhalb der für die Lichtreaktion nötigen Zeit unmerklich wird[1]. Wir haben daher noch bei 274°, 255° und 234° den obigen analoge Versuche gemacht. Die bei 274° verliefen noch ganz ähnlich wie die bei 302°, bei 255° und 234° war eine Veränderung der Geschwindigkeit durch Abstehen nicht mehr zu bemerken.

Tabelle 9. 274°. Nach der Mischung 3½ Stunden Abstehen, dann ständige Belichtungen.

Δt	Cl_2	CO	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_2 \cdot 10^7$
0	295·7	294·0	—	—
2	279·1	277·4	16·6	7·68
3	245·9	244·2	11·07	7·49
2	221·6	219·9	7·75	7·34
4	202·2	200·5	5·80	7·06
4	182·5	180·8	4·08	6·77
4	168·1	166·4	3·10	6·59
5	156·2	154·5	2·28	6·05
5	146·5	144·8	1·62	5·22
5	138·9	137·2	1·42	5·36
6	132·1	130·4	1·08	4·75
5	126·6	124·9	0·90	4·49
5	122·2	120·5	0·86	4·78
5	118·2	116·5	0·72	4·43
7	114·0	112·3	0·70	4·80
10	108·2	106·5	0·66	5·29
10	102·3	100·6	0·53	5·05
10	97·2	95·5	0·49	5·43
10	92·8	91·1	0·38	4·85
10	88·9	87·2	0·40	5·81
15	84·6	82·9	0·313	5·28
16	80·0	78·3	0·275	5·49
16	76·1	74·4	0·212	4·92
16	72·9	71·2	0·188	4·97
16	69·9	68·2	0·181	5·43
			Mittel	5·02

[1] Die S. 156 mitgeteilten Versuche von Heisenberg zeigen dagegen die hohen Anfangsgeschwindigkeiten, aber auch gleichzeitig ein ausserordentlich schnelles Absinken auf den Normalwert, durchaus entsprechend der sehr hohen Temperatur, die bei ihnen verwendet wurde.

Tabelle 10. 274°. Nach der Mischung drei Belichtungen, dann $3^1/_2$ Stunden Abstehen, dann ständige Belichtungen.

Δt	Cl_2	CO	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_2 \cdot 10^7$
0	201·2	200·8	—	—
5	179·0	178·6	8·90	15·5
5	147·6	147·2	3·64	11·3
5	133·6	133·2	1·96	8·24
$^3/_2$ Stunden Abstehen				
5	124·8	124·4	0·96	4·95
8	117·8	117·4	0·788	4·84
6	112·4	112·0	0·733	5·16
6	108·2	107·8	0·667	5·28
5	104·7	104·3	0·60	5·26
5	101·9	101·5	0·54	5·12
5	99·3	98·9	0·48	4·92
10	95·9	95·5	0·44	5·02
10	91·7	91·3	0·40	5·21
20	86·7	86·3	0·30	4·63
				Mittel 5·04

Ein analoger Versuch mit Anfangsdrucken von je 302 mm CO und Cl_2 gab Anfangskonstanten von $11 \cdot 10^{-7}$, dann als Mittelwert 5.12.

Tabelle 11. 255°. Nach der Mischung unmittelbar Beginn der Belichtungen.

Δt	Cl_2	CO	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_2 \cdot 10^7$
0	299·6	100·2	—	—
1	293·9	94·5	11·5	14·1
2	279·1	79·7	9·0	14·5
2	262·9	63·5	7·25	16·5
2	250·7	51·3	4·9	16·8
2	240·7	42·3	4·15	16·1
2	234·4	35·0	3·1	16·8
3	227·8	28·4	2·33	15·8
3	221·6	22·2	1·83	16·8
4	216·7	17·3	1·08	13·3
4	212·9	13·5	0·82	13·4

Tabelle 12. 234°. Nach der Mischung zwei Belichtungen, dann 4 Stunden Abstehen, dann ständige Belichtungen.

Δt	Cl_2	CO	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_1 \cdot 10^7$
0	302·8	298·9	—	—
1	289·2	285·3	27·2	11·4
1	263·6	259·7	24·0	13·3

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Δt	Cl_2	CO	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_1 \cdot 10^7$
4 Stunden Abstehen				
1	241·4	237·5	19·0	13·7
2	216·8	212·9	15·15	15·1
2	190·2	186·3	11·4	16·9
2	170·0	166·1	8·8	18·3
2	154·2	150·3	7·05	19·7
2	141·5	137·6	5·6	20·3
3	129·0	125·1	4·6	22·0
3	116·8	112·9	3·53	22·9
3	107·1	103·2	2·93	24·7
3	99·2	95·3	2·37	25·3
3	92·7	88·8	1·93	25·3
4	86·4	82·5	1·72	27·9
4	80·2	76·3	1·38	28·1
5	74·8	70·9	1·06	26·7
5	69·8	65·9	0·92	28·6
8	64·6	60·7	0·725	28·6
10	59·0	55·1	0·54	28·2
10	54·2	50·3	0·42	28·4
14	50·0	46·1	0·307	26·7
35	44·3	40·4	0·190	25·2

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass bei 255° und 234° keine Einwirkung des Abstehens zu bemerken ist — der Anstieg der Konstanten im Anfang bei Tabelle 12 mag irgendwelcher zufälligen Störung zu verdanken sein, vielleicht auch dem Sauerstoffgehalt der Gase, der ja in diesem Temperaturgebiet noch verbraucht wird und daher sicherlich auch noch hemmt. Bei 274° liegen die Verhältnisse aber gerade wie bei 302°. Zwischen 274° und 255° muss daher die Wirkung der Trocknung verschwinden, und das entspricht der Tatsache, dass bei 260°, der höchsten Temperatur von Hartecks Versuchen, in den bei ihnen verwandten Zeiten die Trocknung sich nicht mehr bemerkbar macht.

Diese Versuche bestätigen nun aber mit aller Schärfe, dass das Gesetz, welches die Lichtreaktion bei 300° beherrscht, nicht das gleiche ist wie das der Dunkelreaktion. Bei dieser gilt:

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_d \cdot [Cl_2]^{3/2}[CO],$$

hier im Licht

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_2 \cdot [Cl_2]^2[CO],$$

wobei natürlich das $[Cl_2]^2$ zu zerlegen ist in $[Cl_2] \cdot J_{abs.}$[1]).

[1]) Sehr bemerkenswert ist dabei die Tatsache, dass sowohl diese Reaktion, wie die nach einem ganz anderen Gesetz, d. h. auf einem ganz anderen Wege verlaufende Umsetzung die Zimmertemperatur durch Trocknung gehemmt wird, und zwar in so bescheidenem Masse.

„Gleichgewicht" im Dunkeln und im Licht.

Es schien also auch nach diesen Messungen der Geschwindigkeit der Lichtreaktion bei höherer Temperatur ausgeschlossen, dass das Licht die Gleichgewichtseinstellung einfach durch Vermehrung der Konzentration der Chloratome beschleunigt, und wenn Weigerts Beobachtungen zu Recht bestehen, so war ihre Deutung nur zu gewinnen durch eingehendes experimentelles Studium.

In diesem Sinne hatte schon Herr Harteck einige Versuche bei 365° und 345° gemacht. Bei diesen Temperaturen liegt, wenn man von etwa 300 mm Chlor und ebensoviel Kohlenoxyd ausgeht, das Gleichgewicht bei etwa 90% Phosgen. Es wurde im Licht oder im Dunkeln erreicht — was immer mehrere Tage beansprucht — und dann wurde das Licht gelöscht oder gezündet, und zwar im einen wie im anderen Falle, ohne dass eine Verschiebung des Gleichgewichts innerhalb der Messgenauigkeit von 1 bis 2 mm Quecksilber beobachtet wurde. Die Geschwindigkeit betrug unter diesen Umständen beim Belichten etwa das Doppelte wie im Dunkeln. Im letzteren Falle liess sie sich nach dem normalen Gesetz der Dunkelreaktion berechnen, im ersteren zeigten die so ermittelten k_d einen kleinen Abfall, während die nach $k_2[Cl_2]^2 \cdot [CO]$ berechneten einen schwachen Anstieg ergaben, genau wie das zu erwarten war. In der Nähe des Gleichgewichts war eine Berechnung wegen der nicht sehr genau bestimmbaren Lage des letzteren nicht möglich, und noch weniger konnte daran gedacht werden, einen Einfluss des Lichtes auf die Phosgenzersetzung zu verfolgen.

Um diese Versuche nun weiter auszubauen, war es nötig, eine günstigere Lage des Gleichgewichts aufzusuchen, also zu höheren Temperaturen zu gehen. Das aber hätte wieder eine störend verstärkte Dunkelgeschwindigkeit zur Folge gehabt. Aber wenn man gleichzeitig zu kleineren Drucken überging, so liess sich die günstige Lage des Gleichgewichts mit mässiger Dunkelgeschwindigkeit vereinigen.

Allerdings musste dann alles geschehen, was möglich war, um trotzdem eine einigermassen kräftige Lichtabsorption zu erzielen. Das gelang durch eine Uviollampe, deren Licht nur noch die Glaswand des Reaktionsgefässes durchsetzte, ohne anderweitige Filter. So kam in das Reaktionsgefäss nur die Strahlung um 313 mμ und langwelligere, also nichts unter 300 mμ. Es wurde daher nichts vom Phosgen absorbiert, und andererseits blieben unsere Chlorkonzentrationen so klein (nicht über 43 mm *Hg* bei 400°), dass selbst von dem am stärksten von Chlor absorbierten Licht von 313 mμ äussersten Falles 25% ab-

sorbiert wurden, dass wir daher auch jetzt noch Absorption und Chlorkonzentration sehr nahe proportional setzen durften.

Um mit so kleinen Drucken arbeiten zu dürfen, wurde ein besonders empfindliches Quarzglasmanometer benutzt, dessen Aussendruck mit einem Bromnaphthalinmanometer gemessen wurde.

Unter diesen Umständen lag das Gleichgewicht bei etwa 50% Phosgen und der Zerfall konnte ebenso gemessen werden wie die Bildung. Das dazu nötige Phosgen wurde einem Glasgefäss entnommen, in das es aus reinem Kahlbaumschen Präparat eindestilliert war, und aus dem es, nach gründlichem Entgasen, durch ein Membranventil entnommen werden konnte.

Die Messungen zeigten nun eine unverkennbare Beschleunigung beider Reaktionen durch das Licht, ganz im Sinne der Beobachtungen von Weigert, aber sie zeigten auch eine, wenn auch sehr bescheidene Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten weitergehender Vereinigung der Komponenten zu Phosgen. Für die Berechnung der Messungen wäre es natürlich wünschenswert gewesen, die reine Lichtreaktion von der Dunkelreaktion zu trennen. Aber ist schon prinzipiell sehr zweifelhaft, ob das durch Subtraktion der im Dunkeln gemessenen Werte von den bei gleichzeitiger Belichtung gewonnenen rite geschehen kann, so ergab sich, dass bei unseren Messungen die Unsicherheit doch zu gross war, um für die Differenzen einigermassen sichere Werte zu erhalten. Deswegen haben wir alle Beobachtungen einheitlich berechnet, und zwar nach der Gleichung der Dunkelreaktion.

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_b \cdot [Cl_2]^{3/2} \cdot [CO] - k_z \cdot [Cl_2]^{1/2} \cdot COCl_2]$$

für die Bildung und der entsprechenden für die Zersetzung. Die für die Rechnung nötige Gleichgewichtskonstante $K = \frac{k_z}{k_b}$ wurde aus zwei Bildungsversuchen und einem Zersetzungsversuch berechnet, die bis zum Gleichgewicht durchgeführt waren und die von beiden Seiten sehr nahe denselben Endzustand erreicht hatten, wobei die kleinen durch die Belichtung bedingten Verschiebungen unbedenklich vernachlässigt werden konnten:

Versuch	Ausgehend von	Ende bei	K
B 1	399 mm Cl_2, 410 mm CO	215 Cl_2, 226 CO, 184 $COCl_2$	264
B 2	423 mm Cl_2, 411 mm CO	200 Cl_2, 202 CO, 201 $COCl_2$	200
Z 1	409 mm $COCl_2$	201 Cl_2, 201 CO, 208 $COCl_2$	194
		Mittel:	216

Alle Zahlen Millimeter Bromnaphthalin (22° C).

Plauts Messungen liefern für die gleiche Konzentrationseinheit $K = 355$, also einen etwas grösseren Wert. Wir haben mit 216 gerechnet, es macht aber für die berechneten Geschwindigkeitskonstanten nicht viel aus, ob man die eine oder die andere Grösse benutzt; die Messungen sind noch vom Gleichgewicht hinreichend weit entfernt und nahe am Gleichgewicht sind die Umsetzungen zu langsam, um für Geschwindigkeitsmessungen zu dienen.

Die folgenden Tabellen 13 bis 18 geben die Ergebnisse von drei Versuchen zur Bildung und drei zur Zersetzung von Phosgen.

Bei der Durchsicht der Tabellen erkennt man überall die Vermehrung der Dunkelgeschwindigkeit auf etwa das Doppelte. In jeder Versuchsreihe stimmen auch die Konstanten so gut überein, wie man das bei der besonders hinsichtlich der Temperaturkonstanz nicht allzu grossen Versuchsgenauigkeit verlangen kann. Gelegentlich fallen einmal einzelne Anfangswerte heraus, ohne dass ein Grund dafür anzu-

Tabelle 13. Versuch B 1.
$Cl_2 = 399.0$. $CO = 410.4$.

Δt	$\frac{D}{L}$	P	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_b \cdot 10^9$
0	—	809·4	—	—
44	D	800·3	0·207	68
40	L	781·9	0·460	**156**
45	D	773·7	0·182	68
32	L	764·0	0·303	**128**
31	D	758·5	0·177	81
25	L	751·5	0·280	**136**
23	D	747·8	0·160	82
38	L	738·9	0·234	**128**
826	D	670·0	0·0834	71
53	L	665·5	Mittel D:	74
⋮	⋮	⋮	Mittel L:	**135**
47	L	645·6		
913	D	638·2		
183	L	633·5		
80	D	633·4		
63	L	630·6		
57	L	630·1		
153	L	628·0		
335	D	**628·6**	Dunkel-gleichgewicht	
3960	D	**628·6**		
990	D	**628·6**		
105	L	626·0		
105	L	625·0		
120	L	**623·2**	Licht-gleichgewicht	
150	L	**623·3**		
2460	D	**628·6**	Dunkel-gleichgewicht	

Tabelle 14. Versuch B 2.
$Cl_2 = 422.9$. $CO = 411.3$.

Δt	$\frac{D}{L}$	P	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_b \cdot 10^9$
0	—	834·2	—	—
21	L	819·2	0·719	**208**
36	D	802·5	0·464	160
30	L	784·5	0·600	**216**
28	D	773·7	0·386	148
47	L	751·3	0·476	**227**
21	D	746·0	0·252	137
30	L	735·3	0·357	**211**
21	D	730·3	0·238	157
21	L	723·2	0·338	**235**
852	D	652·6	0·0830	(104)
⋮	⋮	⋮	Mittel D:	141
			Mittel L:	**219**
42	D	634·8		
48	L	631·8		
51	D	632·1		
54	L	625·9		
263	D	633·1		
66	L	**630·5**	Licht-gleichgewicht	
590	D	**637·5**	Dunkel-gleichgewicht	
58	L	632·9		

Tabelle 15. Versuch B 3.
$Cl_2 = 206{\cdot}1$. $CO = 208{\cdot}6$.

Δt	$\frac{D}{L}$	P	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_b \cdot 10^9$
0	—	414·7	—	—
62	L	406·3	0·131	**(218)**
50	D	403·8	0·050	(92)
38	L	401·2	0·0684	**(130)**
50	D	399·4	0·0360	(70)
80	L	395·2	0·0525	**106**
79	D	393·6	0·0203	43
114	L	388·8	0·0421	**93**
525	D	379·8	0·0171	43
92	L	376·2	0·0391	**109**
53	D	375·4	0·0151	42
92	L	372·0	0·0369	**106**
85	D	370·8	0·0141	42
71	L	368·3	0·0352	**108**
80	D	367·2	0·0138	44
90	L	364·4	0·0333	**109**
192	D	361·9	0·0130	45
90	L	359·0	0·0322	**115**
732	D	356·8	0·0128	47
94	L	354·1	0·0277	**108**
88	D	353·0	0·0125	51
98	L	350·7	0·0235	**98**
P_∞ berechnet.		~ 330	Mittel D:	44
			Mittel L:	**106**

Tabelle 16. Versuch Z 1.
$COCl_2 = 409$.

Δt	$\frac{D}{L}$	P	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_z \cdot 10^6$
0	—	409·0	—	—
150	D	417·9	0·059	58
39	L	424·6	0·172	**158**
39	D	428·8	0·107	65
13	L	431·2	0·185	**104**
43	D	436·1	0·123	67
42	L	444·1	0·190	**92**
29	D	448·4	0·148	68
22	L	455·2	0·309	**132**
37	D	461·6	0·173	71
26	L	469·8	0·315	**124**
40	D	476·8	0·175	67
35	L	486·9	0·288	**108**
20	D	490·0	0·155	58
78	L	498·7	0·112	**42**
720	D	609·3	Mittel D:	65
⋮	⋮	⋮	Mittel L:	**120**
35	D	613·0		
40	D	**615·4**	Dunkelgleichgewicht	
85	L	606·8		
35	L	606·8		
904	D	**615·3**	Dunkelgleichgewicht	
96	L	610·5		
100	L	608·5		
51	L	**606·8**	Lichtgleichgewicht	
55	L	**606·8**		

geben wäre — die im vorigen Abschnitt besprochene Hemmung infolge der Trocknung dürfte hier kaum in Betracht kommen, diese ist bei den hohen Temperaturen dieser Versuche sicherlich im Laufe der ersten Messperiode vollzogen.

Bemerkenswert ist, dass für die Phosgenzersetzung der charakteristische Verlauf der Dunkelreaktion sich auch im Licht vollständig wiederfindet: autokatalytisches Anlaufen der Reaktion, oder bei passendem anfänglichem Chlorzusatz (Versuch Z 3) eine fast konstante Geschwindigkeit für einen langen Abschnitt.

Soweit stimmen also die photochemischen Messungen mit denen der Dunkelreaktion völlig überein. Auch für das Licht gilt hier die Gleichung der Dunkelreaktion

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = [Cl_2]^{1/2} \cdot (k_b [Cl_2] \cdot [CO] - k_z [COCl_2]),$$

und zwar für die Umsetzung in der einen wie in der anderen Richtung.

Tabelle **17**. Versuch Z 2.

$COCl_2 = 205$.

Δt	$\frac{D}{L}$	P	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_2 \cdot 10^6$
0	—	205·0	—	—
60	D	205·5	0·0083	(64)
61	L	206·1	0·0098	**(54)**
59	D	206·6	0·0085	(36)
80	L	207·4	0·0112	**(39)**
187	D	209·1	0·0091	(25)
90	L	210·2	0·0122	**(29)**
510	D	214·9	0·0092	17
120	L	216·5	0·0133	**21**
140	D	218·1	0·0115	17
164	L	220·8	0·0164	**23**
315	D	225·0	0·0133	17
120	L	227·3	0·0190	**23**
582	D	235·5	0·0140	16
137	L	238·6	0·0226	**24**
148	D	240·8	0·0148	15
200	L	245·6	0·0240	**24**
90	D	246·9	0·0145	15
120	L	249·9	0·0250	**25**
60	D	250·8	0·0150	15
88	L	252·8	0·0227	**23**
546	D	260·0	0·0132	13
158	L	263·2	0·0202	**20**

p_∞ berechnet. ~ 325 Mittel D: 16
Mittel L: **23**

Tabelle 18. Versuch Z 3.

$COCl_2 = 201$. $Cl_2 = 52{\cdot}3$.

Δt	$\frac{D}{L}$	P	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_2 \cdot 10^6$
0	—	253·3	—	—
100	D	255·2	0·0190	13
60	L	256·6	0·0233	**16**
150	D	259·5	0·0193	13
112	L	265·6	0·0366	**25**
367	D	272·9	0·0196	13
380	L	287·5	0·0384	**26**
107	D	290·2	0·0252	18
113	L	294·4	0·0371	**27**
162	D	297·6	0·0197	14
234	L	304·7	0·0303	**23**
632	D	313·0	0·0131	14
118	L	315·7	0·0229	**23**

p_∞ berechnet. ~ 365 Mittel D: 14
Mittel L: **23**

Aber eine recht erhebliche Unstimmigkeit liegt vor insofern, als die Geschwindigkeitskonstanten von einem Versuch zum anderen erheblich schwanken. Die folgende zusammenfassende Tabelle 19 zeigt das, in die auch die nach $k_b = \frac{k_z}{K}$ aus den Zersetzungsversuchen berechneten Konstanten der Bildungsgeschwindigkeit aufgenommen sind.

Tabelle 19.

Nr.	Anfangsdrucke			$k_b L$	$k_b D$	$\frac{L}{D}$	$k_z L$	$k_z D$	$\frac{L}{D}$
	Cl_2	CO	$COCl_2$	$\cdot 10^9$			$\cdot 10^6$		
B 1	399	410	—	135	74	1·8	—	—	—
B 2	423	411	—	219	141	1·5	—	—	—
B 3	206	209	—	106	44	2·4	—	—	—
Z 1	—	—	409	558	301	ber. aus k_z	120	65	1·9
Z 2	—	—	205	107	76		23	16	1·4
Z 3	52	—	201	107	76		23	14	1·7

Hier zeigen sich Schwankungen, die weit über die kleinen Unsicherheiten der Messungen hinausgehen. Nicht nur sind die Geschwindigkeiten im Dunkeln und im Licht je in sich nicht konstant, auch ihr Verhältnis schwankt zwischen den einzelnen Versuchen weit mehr als die Ungenauigkeit der einzelnen Messungen statthaft erscheinen lässt. Aber es ist durchaus anzunehmen, dass hier die bei photochemischer Reaktionsgeschwindigkeit so häufigen kleinen Störungen der Grund der Abweichungen sind, irgendwelche kleinen Unterschiede in den Bedingungen der einzelnen Versuche, deren wir noch nicht Herr geworden sind.

Nehmen wir das an und nehmen wir an, dass in Wirklichkeit unsere Messungen ganz durch die benutzten Geschwindigkeitsgleichungen wiedergegeben werden, so ergibt sich dann daraus, dass entgegen der nach den Ergebnissen des vorigen Abschnittes ausgesprochenen Erwartung die Wirkung des Lichtes in diesem Temperaturgebiet doch einfach die ist, dass die Konzentration der Chloratome vermehrt wird, die für die Geschwindigkeit der beiden umkehrbaren Reaktionen massgebend ist, und deren Vermehrung, da sie eben beide Reaktionen in gleicher Weise fördert, das Gleichgewicht nicht verschiebt.

Das würde dann völlig Weigerts Beobachtungen entsprechen. Unsere zeigen eine kleine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des Phosgens. Aber die ist ausserordentlich klein, wenn sie auch sicherlich reell ist. Sie würde leicht zu verstehen sein, wenn sich für die Bildung von Phosgen der über Cl bzw. Cl_3 verlaufenden, mit der Dunkelreaktion identischen Umsetzung eine zweite überlagerte, die nicht mit einer Sensibilisierung des Phosgenzerfalls verbunden ist, mindestens nicht mit einer Sensibilisierung, die für ein Quant eine grössere Zahl Molekeln umsetzt. Das wäre dann zweifellos die Reaktion, die bei 200° bis 300° der Hauptvorgang ist, die sich nach der Gleichung vollzieht

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[Cl_2]^2 \cdot [CO].$$

Diese Reaktion müsste im wesentlichen bei 400° wieder verschwunden sein, nur unerheblich könnte sie neben der nur durch Vermehrung der Chloratome beschleunigten Dunkelreaktion in Frage kommen.

Das wäre formal durchaus möglich. Die Phosgenbildung wäre danach beim Wechsel der Temperatur ein vollendetes Chamäleon; bei Zimmertemperatur die Umsetzung I, die beherrscht wird durch

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[Cl_2]^{3/2} \cdot [CO]^{1/2} = kJ_{\text{abs.}}^{1/2} \cdot [Cl_2] \cdot [CO]^{1/2}, \qquad \text{I}$$

die durch Sauerstoff gehemmt wird und bei der Sauerstoff sensibilisiert wird. Bei 200° etwa wird sie abgelöst durch die zweite mit dem Gesetz:

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[Cl_2]^2[CO] = k \cdot J_{\text{abs.}} \cdot [Cl_2] \cdot [CO] \qquad \text{II}$$

und bei noch höherer wieder weicht diese dem Vorgang der Dunkelreaktion III, bei der durch die Belichtung nur die Konzentration der Chloratome vermehrt wird.

I nimmt in ihrer Geschwindigkeit mit steigender Temperatur ab und es lässt sich aus den Messungen ihres Temperaturkoeffizienten (Abhandlung I) berechnen, dass sie zumal mit etwas Hemmung durch Sauerstoff bei 250° für unsere Beobachtungszeiten zu langsam geworden ist. Dann kann also sehr wohl II an ihre Stelle treten und wenn die bei weiter gesteigerter Temperatur wieder langsamer wird, besonders in dem durch Trocknung hervorgerufenen verzögerten Zustande, so kann sie leicht durch die symbath mit der Temperatur zunehmende Reaktion III überholt werden. So ist in unseren Beobachtungen nichts, was der Annahme einer solchen mehrfachen Ablösung eines Reaktionsweges durch einen anderen widerspräche, und nur so wird die nahezu vollständige Unabhängigkeit des „Gleichgewichts" von der Belichtung verständlich.

Aber um diese Aussagen mit aller Bestimmtheit zu machen, reichen unsere Beobachtungen nicht aus. Sie sollen daher wiederholt und erweitert werden und genauer gestaltet, wenn auch das recht schwierig sein wird. Vielleicht gelingt es dabei auch zu ermitteln, was das jetzt noch völlig unverständliche Gesetz des Vorgangs II zu bedeuten hat.

Zusammenfassung.

1. Es wurde durch exakte Analysen gezeigt, wie die Bildung von Kohlendioxyd, die beim Belichten eines Gemenges von Chlor, Kohlenoxyd und nicht gar zu wenig Sauerstoff bei Zimmertemperatur die Hauptreaktion ist, mit steigender Temperatur zugunsten der Phosgenbildung mehr und mehr zurücktritt, um gegen 300° C vollständig zu verschwinden.

2. Die Reaktion der Phosgenbildung vollzieht sich um 300° mit aller Schärfe nach dem Gesetz:

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k \cdot J_{\text{absorbiert}} \cdot [Cl_2] \cdot [CO].$$

Eine Hemmung durch Sauerstoff findet dabei nicht statt. Bei 270° bis 300° wird diese Reaktion auf etwa $^1/_4$ verzögert dadurch, dass

durch Hydrolyse des gebildeten Phosgens die letzten Wasserspuren beseitigt werden: eine Störung, wenn diese Trocknung sich von selbst neben der Phosgenbildung vollzieht, keine, wenn man sie absichtlich vor den Belichtungen sich abspielen lässt. Unterhalb 260° ist die Trocknung neben der Phosgenbildung zu langsam, um bemerkbar zu werden, oberhalb 330° so schnell, dass höchstens noch die ersten „Konstanten" zu gross ausfallen.

3. Um 400° kann die photochemische Phosgenbildung neben der rein chemischen gemessen werden, wenn bei niedrigen Drucken und mit kräftiger Belichtung gearbeitet wird. Unter diesen Umständen findet auch Zersetzung von Phosgen statt, die ebenfalls durch das vom Chlor absorbierte Licht beschleunigt wird. Beide Reaktionen führen zu „Gleichgewichten", die im Dunkeln und im Licht fast völlig identisch sind, entsprechend alten Beobachtungen von Weigert. Das Gesetz für beide Vorgänge ist das der Dunkelreaktionen:

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = [Cl_2]^{1/2} \cdot (k_b \cdot [Cl_2] \cdot [CO] - k_z[COCl_2])$$

(und mit vertauschten Vorzeichen für den Phosphorzerfall), und die Wirkung des Lichts besteht einfach in einer Vermehrung der Chloratome. Eine geringere Verschiebung des „Gleichgewichts" durch Belichtung zugunsten der Phosgenbildung wird darauf zurückgeführt, dass von der unter 2 genannten Reaktion noch ein wenig auch bei 400° zu bemerken ist.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Über Komplexbildung zwischen in nichtassoziierten Lösungsmitteln gelösten Stoffen.

Von

Bohdan von Szyszkowski.

(Eingegangen am 12. 10. 1927.)

E. Cohen[1]) hat mit seinen Mitarbeitern in einer Reihe von musterhaften Untersuchungen eine stark erhöhende Wirkung von sehr geringen Spuren Wasser auf die Löslichkeit von Salicylsäure und *o*-Nitrobenzoesäure in Benzol und Chloroform festgestellt. Der Verfasser hat dasselbe Verhalten schon vor mehreren Jahren an denselben Säuren und Solventien beobachtet und nachgewiesen, dass die Löslichkeitserhöhung durch Hydratation der Säuren in nichtassoziierten Lösungsmitteln verursacht wurde und dass die Gleichgewichtskonstanten der Hydratation und Assoziation sich aus der Differenz der Löslichkeiten der Säure im mit Wasser gesättigten und trocknen n.a. Lösungsmittel und den Konstanten ihrer Verteilung zwischen dem letzten und Wasser ermitteln liessen[2]). Es wurden folgende Systeme untersucht: Lösungsmittel: Benzol, gelöste Stoffe: 1. Säure; 2. Säure + Wasser; 3. Säure 1 + Säure 2; 4. Säure 1 + Säure 2 + · · · + Wasser.

Im vorigen Jahre hat N. R. Dhar[3]) dieselbe Frage behandelt und aus Verteilungskoeffizienten Schlüsse gezogen, die von denen des Verfassers ganz verschieden und thermodynamisch unberechtigt sind.

Da weiter die Verteilungskoeffizientenmethode zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von schwachen Elektrolyten in Salzlösungen vom Verfasser verwendet wurde, scheint es unentbehrlich zu sein, eine

---

[1]) E. Cohen und W. D. J. Dobbenburgh, Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 37 (1925); E. Cohen und Saburo Miyake, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 247 (1926); E. Cohen, P. E. Verkade, Saburo Miyake, J. Coops jr., J. A. v. d. Hoeve, Zeitschr. f. physik. Chemie **126**, 290 (1927).

[2]) Szyszkowski, Meddelanden Kgl. Vetenskaps akad. Nobelinstitut **3**, Nr. 4 (1914); 3, Nr. 9, Nr. 10 (1915); Szyszkowski, Anwendung der J. J. Thomsonschen Theorie des Molekülbaues auf die Chemie. Berichte des Polytechnischen Instituts zu Kiew 1918, S. 1 bis 248 (russisch).

[3]) Verbindung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel aus Verteilungskoeffizienten. Zeitschr. f. anorg. Chemie **155**, 42 (1926).

eingehende thermodynamische und experimentelle Behandlung aller oben erwähnten interessanten chemischen Gleichgewichte in nichtassoziierten Lösungsmitteln vorzunehmen.

An der Grenzfläche eines zweiphasigen Systems, wie Wasser–Benzol, wird eine zwischen beiden Phasen sich verteilende Hydroxyl oder Karboxyl enthaltende Substanz nach der Langmuirschen Theorie der Oberflächenspannung[1]) polar in der Weise orientiert, dass das organische Radikal in der nichtassoziierten Phase (Benzol), die aktive mit Restaffinitäten versehene Gruppe, wie Karboxyl oder Hydroxyl, im Wasser verankert wird. Dieses Verhalten wird durch die Tatsache verursacht, dass die elektrostatisch neutralen organischen Radikale sich mit elektrisch neutralen Molekülen der nichtassoziierten Lösungsmittel vollständig mischen, die intramolekular ionisierten Gruppen dagegen, wie Hydroxyl und Karboxyl[2]), in ihnen praktisch unlöslich sind, dagegen vom Wasser, dessen Moleküle auch intramolekular ionisiert sind, hydratiert und vollständig gelöst werden. Andererseits sind Verbindungen, die aus lauter organischen Radikalen bestehen (deren Moleküle keine äusseren e.s. Wirkungen ausüben), wegen ihrer Elektroneutralität zur Komplexbildung mit den intramolekular ionisierten Molekülen des Lösungsmittels unfähig und werden deswegen durch Wasser nicht aufgenommen.

In dieser Weise wird die Löslichkeit von organischen Säuren, wie z. B. Salicylsäure, im Benzol durch das Karboxyl, im Wasser durch das organische Radikal beschränkt.

In nichtassoziierten Lösungsmitteln mit kleinen Dielektrizitätskonstanten wird aber die Löslichkeit der intramolekular ionisierten Substanzen durch ihre Tendenz zur Assoziation und Komplexbildung vergrössert, da ausser einfachen Molekülen mit beschränkter Löslichkeit sich noch mehrfache und komplexe Moleküle mit gesättigten Restaffinitäten bilden, welche wegen ihrer Elektroneutralität sich im nichtassoziierten Lösungsmittel unbegrenzt oder jedenfalls viel reichlicher als die einfachen Moleküle lösen.

So z. B. muss man bei der Bestimmung von Verteilungskonstanten der Benzoe- oder Salicylsäure zwischen Wasser und Benzol doppelte und hydratierte Säuremoleküle in der Benzolphase annehmen, wie

$$C_7H_6O_2, \quad (C_7H_6O_2)_2 \text{ und } C_7H_6O_2 \,.\, H_2O,$$

---

[1]) Irving Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).

[2]) Nach J. J. Thomson [Phil. Mag. **27**, 757 (1914)] und Debye sind sie als Dipole mit bedeutenden e.s. Momenten zu betrachten.

sowie bei der Bestimmung der gleichzeitigen Löslichkeit von beiden Säuren im trocknen Benzol assoziierte und komplexe Moleküle, wie
$C_7H_6O_2$ $C_7H_6O_3$ $(C_7H_6O_2)_2$ $(C_7H_6O_3)_2$ und $C_7H_6O_2 . C_7H_6O_3$.

Führt man folgende Bezeichnungen ein:

b = Löslichkeit im trocknen Benzol.

b' = Löslichkeit im mit Wasser gesättigten Benzol.

n = Konzentration einfacher nichthydratierter Moleküle im Benzol.

h = Konzentration einfacher hydratierter Moleküle im Benzol.

$m = n + h$ = Gesamte Konzentration einfacher Moleküle im Benzol.

c = Konzentration einfacher nichtdissoziierter Moleküle im Wasser.

w = Wasserkonzentration im Benzol.

s = Löslichkeit vom Wasser im Benzol.

$K' = \frac{m^2}{b' - m}$ = Scheinbare D.K. von doppelten Molekülen im Benzol.

$K = \frac{n^2}{b - n}$ = Wirkliche D.K. von doppelten Molekülen im Benzol.

$k' = \frac{c}{m}$ = Verteilungskoeffizient der gesamten einfachen Moleküle.

$k = \frac{c}{n}$ = Verteilungskoeffizient der nichthydratierten einfachen Moleküle.

$\frac{h}{n + h} = \frac{h}{m}$ = Hydratationsgrad.

$H = \frac{n(w - h)}{h} = \frac{n . s}{h}$ = D.K. hydratierter Moleküle.

So verlangt das thermodynamische Gleichgewicht zwischen einfachen und doppelten Molekülen in der Benzolphase, sowie zwischen einfachen Molekülen in beiden Phasen zwei unabhängige Bedingungen, nämlich

$$\frac{m^2}{b' - m} = \frac{(n + h)^2}{b' - (n + h)} = K' \tag{1}$$

für die Benzolphase, und

$$\frac{c}{m} = k' \tag{2}$$

für die Verteilung, aus welchen der Verteilungskoeffizient aus zwei Gleichgewichtskonzentrationsbestimmungen $(b'_1 c_1)$ und $(b'_2 c_2)$ sich ermitteln lässt[1])

$$k' = \frac{c_1^2 c_2 - c_2^2 c_1}{c_1^2 b'_2 - c_2^2 b'_1}. \tag{3}$$

[1]) Nernst, Theoretische Chemie 1921, S. 563, 567; Hendrixson, Zeitschr. f. anorg. Chemie 13, 73 (1897).

Andererseits verlangt das Gleichgewicht zwischen den nicht-hydratierten einfachen und doppelten Molekülen

$$\frac{n^2}{b' - (n+h)} = K \tag{4}$$

und es folgt aus (1) und (4)

$$\frac{n^2}{(n+h)^2} = \frac{K}{K'}, \text{ oder } \frac{n}{n+h} = \text{const.} \tag{5}$$

dass der Hydratationsgrad $\frac{h}{n+h} = 1 - \frac{n}{n+h}$ von der Konzentration unabhängig ist. Es muss noch dazu das Hydratationsgleichgewicht herrschen:

$$\frac{n\,(w-h)}{n} = \frac{n \, . \, s}{h} = H. \tag{6}$$

Im trocknen Benzol muss weiter die Gleichgewichtsbedingung gelten

$$\frac{n^2}{b-n} = K, \tag{4'}$$

aus welcher zusammen mit Gleichung (4) folgt, dass die Konzentration der hydratierten Moleküle gleich der Differenz der Löslichkeiten der Säure im mit Wasser gesättigten und im trocknen Benzol wird

$$h = b' - b. \tag{7}$$

In dieser Weise lässt sich auf Grund von Gleichungen (1) und (2) aus Verteilungsdaten k', K' und m, aus Löslichkeitsbestimmungen h und folglich n und K berechnen.

Es folgt weiter aus (5)

$$K = K' \left(\frac{n}{n+h}\right)^2 = K' \cdot \text{const.} \tag{8}$$

und aus (1), (2), (3) und (5)

$$k = k' \cdot \frac{n+h}{n} = k' \cdot \text{const.} \tag{9}$$

Die an verschiedenen aromatischen Säuren ausgeführten Messungen zeigen anschaulich, dass die Verteilungsmethode sich vortrefflich zur Erforschung des chemischen Gleichgewichts eignet. In Tabelle 1 sind die Daten der Verteilung von Salicylsäure, *o*-Nitrobenzoesäure und *m*-Nitrobenzoesäure zwischen Wasser und Benzol bei 25° wiedergegeben. c_B und c_W bezeichnen die Gleichgewichtskonzentrationen in beiden Phasen, c_B in der Benzolphase und c_W in der Wasserphase, k' ist der Verteilungskoeffizient, und K' die scheinbare Dissoziationskonstante der doppelten Moleküle in der Benzolphase. Zur Berechnung der Konzentration der nichtdissoziierten Moleküle in der Wasserphase

wurden folgende Werte der Ostwaldschen Dissoziationskonstanten im Wasser benutzt.

Salicylsäure $K_W = 1{\cdot}02 \cdot 10^{-3}$.

m-Nitrobenzoesäure $K_W = 3{\cdot}45 \cdot 10^{-4}$.

o-Nitrobenzoesäure $K_W = 6{\cdot}20 \cdot 10^{-3} + 2{\cdot}52 \cdot 10^{-3} \cdot c_0^{0{\cdot}4}$ [1]).

In der letzten vom Verfasser stammenden Interpolationsformel, in welcher c_0 die Konzentration der nichtdissoziierten Moleküle der o-Nitrobenzoesäure bedeutet, werden die Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz berücksichtigt.

Bei beiden Nitrobenzoesäuren muss man ausser der Assoziation zu doppelten Molekülen $2n \rightarrow n_2$ noch die Assoziation der doppelten zu vierfachen Molekülen $2n_2 \rightarrow n_4$ nach der Gleichgewichtsgleichung

$$\frac{n_2^2}{n_4} = K_2 \tag{10}$$

in Betracht ziehen. In Tabelle 1 sind die Dissoziationskonstanten K_2 der vierfachen Moleküle angegeben.

Die Messungen der Verteilungskoeffizienten der Salicylsäure wurden im Laboratorium des Verfassers von Dr. Skapski ausgeführt.

Die in erster Linie angegebenen Konzentrationen c_B und c_W wurden bei der Anwesenheit der festen Phase bestimmt und stellen in dieser

Tabelle 1.

Verteilung von Säuren zwischen Wasser und Benzol bei 25°.

Salicylsäure			o-Nitrobenzoesäure			m-Nitrobenzoesäure		
$k' = 0{\cdot}3575$			$k' = 1{\cdot}71$ $K_2 = 1{\cdot}75 \cdot 10^{-2}$			$k' = 0{\cdot}590$ $K_2 = 0{\cdot}70$		
$c_W \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$K' \cdot 10^2$	$c_W \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$K' \cdot 10^2$	$c_W \cdot 10^3$	$c_B \cdot 10^3$	$K' \cdot 10^2$
16·35	73·70	3·34	43·83	26·50	4·50	22·40	135·9	1·18
16·10	72·50	3·27	40·72	23·05	4·61	16·34	75·50	1·15
14·60	61·50	3·27	25·12	10·70	4·51	12·01	44·26	$1{\cdot}11_5$
12·40	46·17	3·38	21·03	8·174	4·72	9·356	27·86	1·17
11·87	40·79	3·26	14·03	4·587	4·51	6·944	17·20	1·14
10·21	33·96	3·31	11·23	3·324	4·73	4·794	9·657	1·12
9·300	29·04	3·39	9·109	2·460	4·69	3·022	4·836	1·14
5·032	11·49	3·25	8·496	2·227	4·58	2·370	3·385	1·19
4·451	9·543	3·34	7·614	1·960	4·54	$K' = 1{\cdot}15 \cdot 10^{-2}$		
3·732	6·345	3·20	5·164	1·068	4·54			
2·938	5·245	3·27	$K' = 4{\cdot}60 \cdot 10^{-2}$					
2·603	4·401	3·31						
$K' = 3{\cdot}30 \cdot 10^{-2}$								

[1]) Szyszkowski, Meddelanden Kgl. Vetenskaps akad. Nobelinstitut 3, Nr. 2, S. 28 (1914).

Weise die Löslichkeiten der Säuren im mit Wasser gesättigten Benzol (b') und im Wasser dar.

Die bloss aus vier Versuchen berechneten Verteilungskonstanten der Benzoesäure betragen $k' = 0{\cdot}530$ und $K' = 2{\cdot}63 \cdot 10^{-3}$.

Es wurden weiter die Löslichkeiten der Säuren in mit Wasser gesättigtem (b') und in trocknem (b) Benzol bestimmt. In Tabelle 2 sind sie mit den aus ihnen berechneten h-, n-, k- und K-Werten und mit den der Tabelle 1 entnommenen Verteilungskonstanten k', K' und K_2 zusammengestellt. Die relative Löslichkeitserhöhung ist durch $\Delta = \frac{b'-b}{b}$ bezeichnet. Für die Löslichkeit des Wassers im Benzol bei 25° wurde der Groshufsche[1]) Wert $s = 3{\cdot}94 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$ angenommen.

Tabelle 2. Löslichkeit von Säuren im mit Wasser gesättigten (b') und im trocknen (b) Benzol bei 25°. Assoziations- und Hydratationskonstanten von Säuren im Benzol bei 25°.

	Benzoesäure	Salicylsäure	*o*-Nitro-benzoesäure	*m*-Nitro-benzoesäure	1,3,5-Dinitro-benzoesäure
K_2	—	—	$1{\cdot}75 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}70$	—
K'	$2{\cdot}63 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}30 \cdot 10^{-2}$	$4{\cdot}60 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}15 \cdot 10^{-2}$	—
k'	$0{\cdot}530$	$0{\cdot}3575$	$1{\cdot}71$	$0{\cdot}590$	—
b'	$\mathbf{9{\cdot}222 \cdot 10^{-1}}$	$\mathbf{7{\cdot}370 \cdot 10^{-2}}$	$\mathbf{2{\cdot}650 \cdot 10^{-2}}$	$\mathbf{1{\cdot}359 \cdot 10^{-1}}$	$\mathbf{8{\cdot}676 \cdot 10^{-3}}$
b	$\mathbf{8{\cdot}946 \cdot 10^{-1}}$	$\mathbf{5{\cdot}616 \cdot 10^{-2}}$	$\mathbf{1{\cdot}656 \cdot 10^{-2}}$	$\mathbf{1{\cdot}073 \cdot 10^{-1}}$	$\mathbf{4{\cdot}880 \cdot 10^{-3}}$
$\Delta = \frac{b'-b}{b}$	**3·1%**	**31·2%**	**60%**	**26·7%**	**77·8%**
$h = b' - b$.	$2{\cdot}76 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}754 \cdot 10^{-2}$	$9{\cdot}94 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}81 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}796 \cdot 10^{-3}$
m	$4{\cdot}795 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}550 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}735 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}353 \cdot 10^{-2}$	—
$n = m - h$.	$2{\cdot}035 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}796 \cdot 10^{-2}$	$7{\cdot}41 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}93 \cdot 10^{-3}$	—
$\frac{h}{n+h}$	$0{\cdot}575$	$0{\cdot}494$	$0{\cdot}573$	$0{\cdot}80$	—
K	$4{\cdot}74 \cdot 10^{-4}$	$8{\cdot}45 \cdot 10^{-3}$	$8{\cdot}38 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}49 \cdot 10^{-4}$	—
k	$1{\cdot}25$	$0{\cdot}707$	$4{\cdot}00$	$4{\cdot}01$	—
s	$3{\cdot}94 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}94 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}94 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}94 \cdot 10^{-2}$	—

Die durch Hydratation bedingte relative Löslichkeitserhöhung erreicht für Säuren, deren Löslichkeit im Benzol von der Grössenordnung des Wassers $\left(s = 3{\cdot}94 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}\right)$ ist, einen bedeutenden zwischen 30% und 80% schwankenden Betrag — für reichlich lösliche Säuren, wie Benzoesäure, wird sie aber klein (3%). Dagegen unterscheiden

[1]) Groshuf, Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 349 (1911).

sich die durch die Konzentration der hydratierten Moleküle, $h = b' - \overset{\circ}{b}$, gemessenen absoluten Löslichkeitserhöhungen der hier untersuchten Säuren wenig voneinander.

Die Löslichkeit der Säuren wird durch die Konzentration der einfachen Moleküle n bestimmt, während die totale Löslichkeit, $b' = n + n_2 + h$, noch dazu vom Assoziations- und Hydratationsvermögen der Säuren abhängt. Die grösste Affinität zum Wasser besitzt die *m*-Nitrobenzoesäure, deren Hydratationsgrad $\left(\frac{h}{n+h}\right)$ 0·80 beträgt. Leider konnten wegen Mangels an Daten für den Assoziationszustand des Wassers im Benzol die Hydratationskonstanten der Säuren nicht berechnet werden. Die niedrigen K-Werte der Dissoziationskonstanten der doppelten Moleküle zeigen, dass die hier betrachteten Säuren im trocknen Benzol eine starke Tendenz zur Assoziation besitzen. Von den k-Werten kann endlich geschlossen werden, dass die Löslichkeit der einfachen Moleküle der Benzoe- und Salicylsäure im Wasser und trocknen Benzol ungefähr dieselbe ist, $k = \frac{c}{n} \sim 1$, während die beiden Nitrosäuren im Wasser 4 mal löslicher als im Benzol sind, $k = \frac{c}{n} = 4$.

Cohen[1]) hat durch musterhafte Löslichkeitsbestimmungen gezeigt, dass die kleinsten Spuren Wasser eine Erhöhung der Löslichkeit von Salicylsäure und *o*-Nitrobenzoesäure in Benzol bewirken. Leider messen diese Werte keine Gleichgewichtskonstanten, da die in diesen Versuchen abgewogenen Mengen des zugesetzten Wassers sich zwischen Benzol und der festen Phase verteilten, und demzufolge die Konzentration des im Benzol gelösten Wassers unbestimmt und von der Menge der festen Phase abhängig blieb.

Die Unbestimmtheit der in dieser Weise ermittelten Werte wird am besten durch folgenden vom Verfasser ausgeführten Versuch illustriert: Die Löslichkeit von Salicylsäure, unter Anwendung von mit Wasser gesättigtem Benzol als Lösungsmittel in Abwesenheit vom freien Wasser, betrug $6{\cdot}321 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$ statt des Gleichgewichtswertes $7{\cdot}370 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$, der in Gegenwart von allen drei Phasen (Benzol, Wasser und feste Säure) erhalten wurde. Der Einfluss von kleinsten Mengen Wasser auf die Löslichkeit von Säuren im Benzol wurde aber durch die Untersuchung von vollständig bestimmten Gleichgewichtszuständen

[1]) Loc. cit.

bewiesen. Es ergab sich nämlich, wie aus den Daten der Tabelle 3 folgt, dass die Löslichkeit der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure und Salicylsäure im Benzol über Chlorkaliumlösungen kleiner als über reinem Wasser wurde und mit steigender Chlorkaliumkonzentration abnahm. In Tabelle 3 bezeichnet c_{KCl} die molare Chlorkaliumkonzentration, b' die Löslichkeit in der Benzolphase, Δ die relative Löslichkeitserniedrigung in Prozenten, $\Delta = 100 \frac{b'_w - b'_s}{b'_w}$, wo b'_w die Löslichkeit über Wasser, b'_s über Salzlösung bedeutet.

Tabelle 3. Löslichkeiten von Säuren im Benzol über Wasser und Chlorkaliumlösungen bei 25°.

c_{KCl}	1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure		Salicylsäure	
	b'	$\Delta = \frac{b'_w - b'_s}{b'_w}$ in Prozent	b'	$\Delta = \frac{b'_w - b'_s}{b'_w}$ in Prozent
0	$8.676 \cdot 10^{-3}$	—	$7.370 \cdot 10^{-2}$	—
1/4	$8.447 \cdot 10^{-3}$	2.64	—	—
1/2	$8.352 \cdot 10^{-3}$	3.73	—	—
3/4	$8.320 \cdot 10^{-3}$	4.10	—	—
1	$8.268 \cdot 10^{-3}$	4.70	$7.202 \cdot 10^{-2}$	2.28
2	$8.085 \cdot 10^{-3}$	6.81	—	—

Nach dem Nernstschen Satze[1] ist die relative Löslichkeitserniedrigung des Wassers im Benzol der molaren Konzentration oder richtiger der Aktivität des im Wasser gelösten Salzes proportional, und gemäss der Gleichung (6), $\frac{n \cdot s}{h} = H = \text{const.}$, muss mit der Abnahme der Wasserkonzentration (s) in der Benzolphase auch die Konzentration der hydradierten Säuremoleküle (h) abnehmen.

Im Chloroform- und Tetrachlorkohlenstoff, besonders im letzten Lösungsmittel, ist die Hydratation der Benzoe- und Salicylsäure schwächer, wie es aus den Daten der Tabelle 4 folgt.

Die Löslichkeit des Wassers im Chloroform ist etwas grösser als im Benzol, $s = 5.68 \cdot 10^{-2}$, im Tetrachlorkohlenstoff ist sie unbekannt, darum bleibt es unentschieden, ob der kleine Wert der Löslichkeitserhöhung der Salicylsäure im mit Wasser gesättigten Tetrachlorkohlenstoff der kleinen Löslichkeit vom Wasser oder seinem kleinen Hydratationsvermögen zugeschrieben werden muss.

---

[1] Nernst, Theoretische Chemie (1921), S. 307.

Tabelle 4. **Löslichkeit, Assoziation und Hydratation von Säuren im Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bei 25°.**

	Chloroform		Tetrachlorkohlenstoff	
	Benzoesäure	Salicylsäure	Benzoesäure	Salicylsäure
K' [1]	$2{\cdot}60 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}13 \cdot 10^{-2}$	—	—
b'	$1{\cdot}108$	$1{\cdot}338 \cdot 10^{-1}$	$3{\cdot}370 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}902 \cdot 10^{-2}$
b [2]	$1{\cdot}079$	$1{\cdot}188 \cdot 10^{-1}$	$3{\cdot}287 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}811 \cdot 10^{-2}$
$\Delta = \frac{b'-b}{b}$ . . .	$2{\cdot}7\%$	$12{\cdot}6\%$	$2{\cdot}5\%$	5%
$h = b' - b$ . . .	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}50 \cdot 10^{-2}$	$8{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	$9{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$
m	$5{\cdot}294 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}359 \cdot 10^{-2}$	—	—
$n = m - h$ . . .	$2{\cdot}394 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}859 \cdot 10^{-2}$	—	—
$\frac{h}{n+h}$	$0{\cdot}547$	$0{\cdot}446$	—	—
K	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}39 \cdot 10^{-3}$	—	—
s	$5{\cdot}60 \cdot 10^{-2}$		—	—

Vor dem Verfasser hat Strömholm[3]) schon 1905 festgestellt, dass sehr kleine Zusätze von Wasser, Alkohol und überhaupt hydroxylhaltigen Verbindungen die Löslichkeit von Säuren im Äther stark erhöhen, während Kohlenwasserstoffe in denselben kleinen Mengen keine erhöhende Wirkung ausüben.

Wegen der grossen Löslichkeit von Wasser im Äther, $s = 0{\cdot}638$ Mol/kg, muss in diesem Lösungsmittel, wie der Vergleich der von Strömholm gemessenen Löslichkeiten im trocknen (b) und mit Wasser gesättigtem Äther (b') zeigt, eine viel stärkere Hydratation und demzufolge eine viel stärkere Löslichkeitserhöhung als im Benzol stattfinden (Tabelle 5).

Tabelle 5. **Löslichkeiten im mit Wasser gesättigten und im trocknen Äther bei 25°, nach Strömholm.**

	Pikrinsäure	p-Nitrobenzoesäure	Benzoesäure	Jod
b'	$35{\cdot}82 \cdot 10^{-2}$	$10{\cdot}71 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}771$	$9{\cdot}898 \cdot 10^{-1}$
b	$5{\cdot}34 \cdot 10^{-2}$	$4{\cdot}13 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}538$	$8{\cdot}122 \cdot 10^{-1}$
$\Delta = \frac{b'-b}{b}$ . . .	570%	159%	80%	22%
$h = b' - b$ . . .	$30{\cdot}48 \cdot 10^{-2}$	$6{\cdot}58 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}243$	$1{\cdot}776 \cdot 10^{-1}$
s	$0{\cdot}638$	$0{\cdot}638$	$0{\cdot}638$	$0{\cdot}638$

[1]) Nach Hendrixson (loc. cit.) interpoliert.

[2]) Seidell, Tables Annuelles **2**, 464, 465 (1911).

[3]) Kgl. Vetenskaps akad. Arkiv Kemi, Bd. 2, Nr. 7 (1905).

Die Löslichkeit (B) von zwei Säuren im trocknen Benzol, $B = B_1 + B_2$, wenn beide gleichzeitig als Bodenkörper vorhanden sind, ist wegen Komplexbildung zwischen ihnen um den Betrag $B - b$ grösser als die Summe der Löslichkeiten von einzelnen Säuren, $b = b_1 + b_2$, und demzufolge wird die Konzentration jeder der beiden Komponenten in der Lösung um die Hälfte dieses Betrages, nämlich um $\frac{B-b}{2}$, erhöht.

$$\left.\begin{aligned} B_1 &= b_1 + \frac{B-b}{2} \\ B_2 &= b_2 + \frac{B-b}{2}. \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

$\frac{B-b}{2}$ stellt auch die Konzentration (n_{12}) des gebildeten Komplexes von zwei Säuren dar:

$$n_{12} = \frac{B-b}{2}. \qquad (12)$$

In dieser Weise lässt sich die Dissoziationskonstante der komplexen Moleküle

$$K_{12} = \frac{n_1 n_2}{n_{12}} = \frac{2\, n_1 n_2}{B-b}, \qquad (13)$$

sowie das Verhältnis der Konzentration des komplexen (n_{12}) zu derjenigen der einfachen Moleküle (n_1 und n_2)

$$\frac{n_{12}}{n_1} = \frac{B-b}{2\, n_1} \quad \text{und} \quad \frac{n_{12}}{n_2} = \frac{B-b}{2\, n_2} \qquad (14)$$

berechnen.

Die Löslichkeiten aller in Tabelle 2 untersuchten Säuren werden paarweise in trocknem Benzol bestimmt. In Tabelle 6 sind die drei solche Paare betreffenden Daten zusammengestellt.

Bezeichnungen: B bedeutet die Löslichkeit, wenn beide Säuren als Bodenkörper vorhanden sind, b ist die Summe der der Tabelle 2 entnommenen Löslichkeitswerte der einzelnen Säuren $b = b_1 + b_2$; $\Delta = \frac{B-b}{b}$ ist die relative gegenseitige Löslichkeitserhöhung von zwei Säuren, B_i (B_1 und B_2) die nach Gleichung (11) berechnete partielle Konzentration der beiden Komponenten in der Lösung, und $\Delta_i = \frac{B_i - b_i}{b_i}$ die partielle relative Löslichkeitserhöhung jeder einzelnen Komponente. Die löslichere Komponente ist als 1, die minder lösliche als 2 bezeichnet.

Wie zu erwarten war ist die partielle relative Löslichkeitserhöhung Δ_2 der minder löslichen Komponente grösser, diejenige der

Tabelle 6. **Löslichkeiten von Säurepaaren im Benzol bei 25° und Konstanten der Komplexbildung zwischen zwei Säuren.**

	Salicylsäure + *o*-Nitrobenzoesäure		*m*-Nitrobenzoesäure + Salicylsäure		*m*-Nitrobenzoesäure + *o*-Nitrobenzoesäure	
B	$11{\cdot}51 \cdot 10^{-2}$		$24{\cdot}43 \cdot 10^{-2}$		$20{\cdot}56 \cdot 10^{-2}$	
b	$7{\cdot}282 \cdot 10^{-2}$		$16{\cdot}35 \cdot 10^{-2}$		$12{\cdot}39 \cdot 10^{-2}$	
$\Delta = \frac{B-b}{b}$.	58·1%		49·4%		65·9%	
n_{12}	$2{\cdot}114 \cdot 10^{-2}$		$4{\cdot}04 \cdot 10^{-2}$		$4{\cdot}085 \cdot 10^{-2}$	
K_{12}	$6{\cdot}30 \cdot 10^{-3}$		$2{\cdot}19 \cdot 10^{-3}$		$8{\cdot}94 \cdot 10^{-4}$	
$\frac{n_{12}}{n_i}$	1·18	2·85	8·01	2·25	8·28	5·51
B_i	$7{\cdot}730 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}780 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}477 \cdot 10^{-1}$	$9{\cdot}656 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}482 \cdot 10^{-1}$	$5{\cdot}741 \cdot 10^{-2}$
$\Delta_i = \frac{B_i - b_i}{b_i}$	37·6%	127%	37·6%	71·9%	38·2%	247%
$i =$	1	2	1	2	1	2

löslicheren Komponente Δ_i kleiner als die gegenseitige relative Löslichkeitserhöhung Δ. Das Verhältnis $\frac{n_{12}}{n_i}$ zeigt, dass die Konzentration der komplexen Moleküle stark diejenige der einfachen in der Lösung übertrifft. Aus dem Vergleich der Komplexbildungskonstanten K_{12} mit den Assoziationskonstanten K der einzelnen Säuren folgt, dass die Tendenz zur Assoziation und Komplexbildung von derselben Grössenordnung ist, so z. B. die am stärksten assoziierte *m*-Nitrobenzoesäure besitzt auch die grösste Fähigkeit, komplexe Moleküle mit anderen Säuren zu bilden. Andererseits lassen sich auch konstitutive Einflüsse erkennen, wenn man beachtet, dass gerade dem Paare der beiden Nitrosäuren *o* und *m* der kleinste K_{12}-Wert und der grösste $\frac{n_{12}}{n_i}$-Wert zukommt, die Fähigkeit zur Komplexbildung also bei diesem Säurepaare am stärksten wird.

Es bleibt noch zu beweisen, dass der Löslichkeitsüberschuss $B - b$ in äquimolekularem Verhältnis zwischen beiden Säuren verteilt wird, mit anderen Worten, dass die Voraussetzungen der Gleichung (11) gelten. Da die analytische Bestimmung der partiellen Konzentrationen der Säuren in der Lösung viele Schwierigkeiten bietet, wurde der Beweis auf synthetischem Wege erbracht. Es wurden nämlich für jedes untersuchte Paar Mischungen von zwei festen Säuren von demselben gemeinsamen Säuregehalt B bereitet, in welchem aber der Löslichkeitsüberschuss $B - b$ in verschiedenen Verhältnissen zwischen beiden Komponenten verteilt würde, z. B.:

$$(1-2)\left\{b_1+\frac{B-b}{3}\right\}_1+\left\{b_2+\frac{2(B-b)}{3}\right\}_2=b_1+b_2+B-b=B;$$

$$(1-1)\quad\left\{b_1+\frac{B-b}{2}\right\}_1+\left\{b_2+\frac{B-b}{2}\right\}_2=b_1+b_2+B-b=B;$$

$$(2-1)\left\{b_1+\frac{2(B-b)}{3}\right\}_1+\left\{b_2+\frac{B-b}{3}\right\}_2=b_1+b_2+B-b=B.$$

Die so abgewogenen Mischungen wurden weiter in 100 g Benzol (oder in der der Konzentration B Mol/kg entsprechenden Menge) gelöst und die Konzentration nach einwöchigem Schütteln im Thermostat bei 25° bestimmt. Bloss in Mischungen, die nach Schema (1—1) bereitet wurden, ging fast die ganze feste Phase in Lösung, und die Löslichkeit erreichte wenigstens angenähert den maximalen theoretischen Wert:

$$B=\left\{b_1+\frac{B-b}{2}\right\}_1+\left\{b_2+\frac{B-b}{2}\right\}_2.$$

In nichtäquimolekularen Mischungen, wie z. B. (1—2) oder (2—1), blieb immer ein bedeutender Rückstand der festen Phase ungelöst und die Konzentration der Lösung unterschied sich stark, um 10% und mehr, von B (kleiner als B!).

In Tabelle 7 ist so ein Versuch mit Salicylsäure und *o*-Nitrobenzoesäure beschrieben. In den ersten zwei Kolumnen sind links kursiv die theoretischen aus der Tabelle 6 berechneten Werte für die drei Säureverhältnisse 1 : 2, 1 : 1 und 2 : 1 gegeben, rechts die experimentellen Daten.

Tabelle 7. **Löslichkeiten im Benzol bei 25° von in verschiedenen Verhältnissen vermischten Säurepaaren, deren molare Konzentration konstant und dem experimentell in Tabelle 6 ermittelten Werte B gleich ist.**

Salicylsäure + *o*-Nitrobenzoesäure (N. B.)			
Feste Mischung		Lösung	
Molprozent der minder löslichen Säure im Gemisch	Überschuss der minder löslichen Säure in Molprozent	Konzentration der Lösung	Relative Löslichkeit in Prozent
39·9	+ 7·1	$9·968 \cdot 10^{-2}$	86·7
38·9 (1 Sal. + 2 N.B.)	*+ 6·1*		
34·1	+ 1·3	$11·25 \cdot 10^{-2}$	97·8
32·84 (1 Sal. + 1 N.B.)	*0*		
28·4	— 4·4	$10·97 \cdot 10^{-2}$	95·6
26·7 (2 Sal. + 1 N.B.)	*— 6·1*		
23·3	— 9·5	$9·642 \cdot 10^{-2}$	83·8

Die graphische Interpolation ergibt, dass das Maximum der Löslichkeit (letzte Kolumne) 99% des theoretischen Wertes B beträgt und der äquimolekularen Verteilung des Überschusses $B - b$ nach dem Schema (1—1) entspricht. Es bilden sich also immer äquimolekulare Komplexe von beiden Säuren, z. B.:

$$C_7H_6O_2 \,.\, C_7H_6O_3; \quad C_7H_6O_3 \,.\, C_7H_5NO_4; \quad C_7H_6O_3 \,.\, C_7H_4N_2O_6 \text{ usw.},$$

was zu beweisen war.

Die Einführung einer dritten Komponente zu den auf diese Weise erforschten binären Systemen gestattet, die Bildung von Komponenten von drei Molekülen zu untersuchen, und so kann man stufenweise zur Erforschung von Komplexen von mehreren Molekülen übergehen. Die höchste Zahl der vom Verfasser untersuchten Komponenten betrug 5. Wenn so fünf Komponenten im Bodenkörper vorhanden sind, nämlich

m-Nitrobenzoesäure + Salicylsäure + *o*-Nitrobenzoesäure
+ 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure + Wasser,

beträgt die gesamte Löslichkeit der Säuren im Benzol $B' = 85{\cdot}47 \cdot 10^{-2}$, die Summe ihrer einzelnen Löslichkeiten, nach der Tabelle 2, $b = 18{\cdot}49 \cdot 10^{-2}$ und die relative Löslichkeitserhöhung $\varDelta = \frac{B' - b}{b}$ erreicht hier einen ausserordentlich hohen Wert von 362%. Noch viel grösser, nämlich 2000%, wird die berechnete partielle relative Löslichkeitserhöhung $\varDelta_i = \frac{B'_i - b_i}{b_i}$ der am wenigsten löslichen Komponente, der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure.

Zusammenfassung.

1. Die Löslichkeit von karboxyl- und hydroxylhaltigen Substanzen (hier wurden speziell aromatische Säuren untersucht) ist wegen der Hydratation viel grösser in mit Wasser gesättigten als in trocknen nichtassoziierten Lösungsmitteln.

2. Es wurde die Verteilung von Säuren zwischen Wasser und Benzol, sowie ihre Löslichkeiten im trocknen und mit Wasser gesättigtem Benzol gemessen. Aus diesen Daten wurden die Assoziations- und Hydratationskonstanten der Säuren in Benzollösung berechnet.

3. Aus Messungen der gleichzeitigen Löslichkeit von zwei Säuren im trocknen Benzol, welche, wegen Komplexbildung zwischen den Säuren, grösser als die Summe der Löslichkeiten der einzelnen Säuren ist, und den Assoziationskonstanten der Säuren wurden die Dissoziationskonstanten der komplexen Säuremoleküle bestimmt.

4. Durch systematische Messungen der gleichzeitigen Löslichkeiten von zwei, drei und vier Säuren im trockenen und mit Wasser gesättigtem Benzol wurde die Existenz von Komplexen von mehreren Molekülen (bis fünf) bewiesen.

5. Es folgt aus dieser Untersuchung gemäss den Forderungen der Thermodynamik, dass man berechtigt ist, aus der Verteilung und Löslichkeit Schlüsse über Hydratbildung in der nichtassoziierten Phase, nicht aber in der Wasserphase zu ziehen.

Krakau, Institut für physikalische Chemie der Jagiellonischen Universität.

The Photolysis of Sodium Hypochlorite Solutions.

By

A. J. Allmand and **W. W. Webb.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 9. 10. 27.)

Introduction.

Previous work on the photodecomposition of these solutions has been carried out by Lewis[1]), his experiments being considerably extended by Spencer[2]). Commercial solutions, containig $NaOH$, Na_2CO_3 and $NaCl$ were used, after dilution to a suitable concentration, and insolation was effected by means of a Schott Uviol lamp. The main results of these authors may be summarised as follows.

The products of the photolysis, which goes to completion, are $NaCl$, $NaClO_3$ and oxygen, the reaction $2\,NaClO \rightarrow 2\,NaCl + O_2$ proceeding to a greater extent than the reaction $3\,NaClO \rightarrow 2\,NaCl + NaClO_3$. In the full light of the lamp, the initial stages of the decomposition can be represented by a unimolecular formula, but the velocity constant rises rapidly as the reaction approaches completion. This was shown to be due to the composite nature of the absorbed light under those conditions, combined with the fact that the extinction coefficients of the solution increase with decreasing wave length[3]). When working with slightly absorbed monochromatic light (λ 405 $\mu\mu$), the decomposition obeys the unimolecular formula, but when using the 313 $\mu\mu$ line, the absorption of which was practically complete under the experimental conditions, the order of reaction was zero. Luther's "absorption" conception of photochemical reactions thus received further support. There are no autocatalytic or "after" effects. The temperature coefficient in the full light of the lamp was found to be 1·06. The previous addition of HCl to a neutral $NaClO$ solution, with resulting partial conversion into $HClO$, lowers the rate of reaction. So also

[1]) Trans. Chem. Soc. **101**, 2371 (1912).

[2]) Trans. Chem. Soc. **105**, 2565 (1914).

[3]) Schaefer and Köhler have since shown [Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 312 (1919)] the head of the ClO' band to lie at about 287 $\mu\mu$.

does the addition of small amounts of alkali — further quantities produce no further effect. The addition of $NaCl$ slightly diminishes the rate of decomposition. Employing filters worked out by Winther[1], and using figures given by the same author for the relative intensities of the different rays of the Uviol lamp, it was concluded (1) that the effect of the full beam of unfiltered light is equal to the sum of the effects of the separate monochromatic rays, a result agreeing with that come to by Luther and Forbes[2]) in the case of the quinine-chromic acid reaction, (2) that, for equal incident intensities, expressed in ergs/cm² second, the velocity of reaction in monochromatic light rises rapidly on passing along the series of rays 436, 405, 365 and 313 $\mu\mu$. Owing to the lack of data on absolute energy absorption and extinction coefficients, neither absolute nor relative quantum efficiencies could be calculated.

The experiments described in the present paper arose out of work which has been carried out in this laboratory during the last few years on the photolysis of chlorine water and of $HClO$ solutions[3]). As a result of a study of (1) the proportions of $HClO_3$ and of O_2 produced in the reaction and (2) the quantum efficiency, a theory of the mechanism of these reactions has been put forward which can be expressed (taking the decomposition of $HClO$ solutions as the example) by the following equations

A. $HCl + h\nu \rightarrow HCl + O$

B. $O + HClO \rightarrow HCl + O_2^*$

D. $HClO + O_2^* \rightarrow HClO_3$ } Concurrent and competing

E. $O_2^* \rightarrow O_2$ } reactions.

A 100 p. c. efficiency of reactions A, B and D would give a quantum efficiency (γ) of three, and a stoichiometric equation

$$3\,HClO \rightarrow 2\,HCl + HClO_3;$$

whilst a 100 p. c. efficiency of reactions A, B and E would lead to a value of $\gamma = 2$ and a reaction equation

$$2\,HClO \rightarrow 2\,HCl + O_2.$$

The relative degrees to which reactions D and E take place will determine the proportions of $HClO_3$ and O_2 in the reaction products,

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 389 (1913).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 770 (1909).

[3]) Trans. Chem. Soc. **127**, 822 (1925); 1927, p. 655; also unpublished work.

and this same relation, together with the efficiency of the process A, will determine the value of γ. For it is assumed that reaction B will occur with a practically 100 p. c. efficiency, the alternative reaction C

$$2\,O \rightarrow O_2$$

having very little opportunity of taking place, owing to the low concentration at which this atomic oxygen is produced.

Defining **chlorate yield** as the fraction of hypochlorite oxygen which appears as $HClO_3$ after completion of the reaction, and putting $a\ b\ c\ d\ e$ as the fractional efficiencies of the different stages ($b = 1$; $c = 0$; $d + e = 1$), we have

$$\text{Chlorate yield} = \frac{3\,d}{2 + d},$$

$$\text{Quantum efficiency} = a\,(2 + d)$$

equations which allow of the direct calculation of these coefficients, and of the effect on them of the addition of electrolytes, from the experimental data.

In view of the obvious similarity between the photolyses of $HClO$ (or chlorine water) and of $NaClO$ solutions, it appeared of interest to carry out analogous experiments with the latter, particularly as we should then be dealing with an **ion**, ClO', as acceptor for light quanta, as opposed to a **neutral molecule** ($HClO$) or **complex** (Cl_2, H_2O) of similar structure. The previous experiments, for example, had indicated, not only that strong electrolytes lowered the a coefficients and Cl' ions the d coefficients, but also a separate influence on the d coefficients, due to the cation of the added salt, and connected with those factors causing "ionic hydration". Whatever the mechanism of these effects, the substitution of an ionic acceptor for a neutral one might well be supposed to affect their magnitude, if not their nature.

Another reason which led to our experiments was the fact that, in most of the work done in this laboratory on $HClO$ solutions, these have been buffered by the addition of Na_2HPO_4, in order to avoid the formation of $H^{\cdot}$ ions, and hence of free chlorine. Owing to the relative values of the electrolytic dissociation constants of $HClO$ and of the H_2PO_4' ion, such solutions contain a considerable fraction of their ClO content as ClO' ions, instead of as $HClO$, and a knowledge of the photochemistry of these ions is of importance for explaining the results given by the buffered solutions.

Experimental.

Preparation of solutions. These were made by neutralisation of the free acid. The latter was prepared by the method of Taylor and Bostock[1]), viz., by distillation, under a reduced pressure of 12—14 cm of mercury, of a mixture of bleaching powder, water and boric acid. After determining the concentration of the distillate iodimetrically, it was exactly neutralised by a solution of $NaOH$, a measured excess of alkali then frequently being added. The solutions thus prepared had their concentrations redetermined; they were usually about 0·1 M. In some of the extinction coefficient measurements, solutions of Milton, a commercial product obtained by electrolysis of common salt, and containing, in addition to a large excess of $NaCl$, some $NaClO_3$, were used. Undiluted, they were about 0·15 M.

Products of reaction. Preliminary experiments carried out by Mr. M. Holmes showed that neither chlorine nor perchlorate were formed under the conditions of insolation. $NaClO_3$ and free oxygen could therefore be regarded as the sole forms in which the hypochlorite oxygen appeared after decomposition. Direct measurement of evolved oxygen is inaccurate, owing to marked supersaturation effects. We therefore simply determined the chlorate content of our solutions after irradiation to complete disappearance of hypochlorite, and obtained the oxygen yield by difference. The experiments were carried out in small glass or fused quartz bottles of about 120 ccm^3 capacity, provided with well-ground glass stoppers, and usually about half-filled with the solution under examination. The slight excess gas pressure developed inside the bottles caused no difficulty. Insolation was normally effected by means of the full light of a quartz mercury lamp, the bottle being placed a few inches away from the latter, and cooled by a continuous stream of water passing over its surface. Depending on the material of the reaction vessel, the age of the lamp, and the concentration of the solution, some two days to a week of continuous insolation were found necessary for complete decomposition. When tests showed this to be the case, a suitable volume of the solution was taken, reduced in the ordinary way in a CO_2 atmosphere by a measured amount of acidified $FeSO_4$ solution, and the excess of the latter determined by titration with $KMnO_4$. The results obtained are summarised in the following table, where the chlorate yield is defined as on p. 193.

---

1) Trans. Chem. Soc. **101**, 451 (1912).

Table 1.

Number of Experiment	Concentration of *NaClO* in M.	Percentage Excess of Alkali	Chlorate yield	Conditions of Experiment
1	0·0810	5	0·41	Glass vessels: old lamp (life > 800 hours before first experiment).
2	0·0336	5	0·37	
3	0·0336	5	0·45	
4	0·0303	5	0·37	
5	0·0230	5	0·41	
6	0·0116	5	0·41	
7	0·00195	5	0·20	
8	0·0550	5	0·38	As in 1—7, but with a new lamp.
9	0·920	5	0·42	Quartz vessel: old lamp.
10	0·00195	5	0·28	
11	0·040	5	0·50	Quartz vessel: new lamp. The free alkali concentration was varied from experiment to experiment.
12	0·0384	0	0·48	
13	0·0384	0	0·49	
14	0·0321	20	0·46	
15	0·0285	50	0·46	
16	0·0753	0	0·53	Quartz vessel: new lamp, with light passed through a 5 cm chlorine gas filter.
17	0·0459	5	0·44	As in 9—10, but with reaction vessel continuously and strongly shaken.
18	0·0356	5	0·44	
19	0·0423	5	0·42	As in 9—10, but with *NaCl* added to extent of 0·5 M.
20	0·0433	5	0·39	As in 9—10, but with Na_2SO_4 added to extent of 0·5 M.

In experiments *1—7*, the effective light consisted of the slightly absorbed 436 $\mu\mu$ and 405 $\mu\mu$ lines, together with the greater part of the 365 $\mu\mu$ line. Owing to the age of the lamp, the intensity of the radiation was comparatively low. In *8*, the light was of the same quality, but more intense. In *9—10* and *17—20*, the radiation was again of low intensity, but included the 313 $\mu\mu$ line, together with traces (not more, the lamp being old) of still higher frequency light. In *11—15*, the general radiation intensity was higher, but, in particular, that of the rays of short wave-length, owing to the lamp being new. Finally, in *16*, apart from the reduced amounts of the slightly absorbed blue and violet lines, the active radiation was almost entirely light of the region 248—265 $\mu\mu$.

In the most dilute solutions, the possible analytical error was appreciable, and little stress is therefore laid on the exact values of the chlorate yields obtained in 7 and in *10*. Even with the stronger

solutions however, the results are not as concordant as might have been expected. We think that the discrepancies are due to mixing and diffusion effects of varying magnitude, such as probably affect the chlorate yield when working with chlorine water.

The following probable conclusions may legitimately be drawn from the results in the table:

(i) the chlorate yield is independent of the hypochlorite concentration over a considerable range (*1—6*) but falls markedly when the latter is further reduced (*7*, *10*).

(ii) the effects of a change in the free alkali concentration (*11—15*) of the addition of *NaCl* and of Na_2SO_4 (*9*, *19*, *20*), and of shaking the solution during insolation (*9*, *17*, *18*), are all small under the conditions prevailing, and probably within experimental error.

(iii) within limits, the chlorate yield is independent of the light intensity (*1—6*, *8*).

(iv) as the average frequency of the absorbed light increases, so does the chlorate yield. Thus, we have, omitting the experiments with very low *NaClO* concentrations.

Numbers of experiments	Average chlorate yield	Approximate average wave length of absorbed light
1—6, 8	0·40	About 365 μμ
9, 17—20	0·42	340 „
11—15	0·48	310 „
16	0·53	254 „

Some results quoted by Lewis[1]), and obtained with solutions containing *NaCl* and *NaOH*, are of a similar nature. From two experiments in which the increase in *NaCl* concentration corresponding to a certain loss in *NaClO* concentration is given, we calculate the chlorate yields to have been 0·41 and 0·37 respectively; whilst in a third experiment, in which chloride and chlorate were estimated after the reaction, the chlorate yield was 0·40. A Uviol lamp and Uviol glass containing vessel were employed, and the conditions of illumination were therefore intermediate between those in our experiments *1—* and our experiments *9—10*.

Quantum Efficiency Determinations. The lay-out of the apparatus used is shown diagrammatically in Figure 1.

1 is a 110 volt quartz mercury lamp, the light of which was concentrated by means of *3*, a quartz lens of 8 cm diameter (fitted int

[1]) Loc. cit. p. 2373.

an aperture in the side of a large light-tight box which covered the whole of the rest of the apparatus) and then brought to a focus on the screen *6*. *2* is a movable shutter, *4* a *5*-cm water cell with quartz ends, and *5* the light filter. An aperture of 1·5 cm diameter on the screen *6* at the position of the image of *1* acted as a secondary "monochromatic" light source, and the central part of the divergent beam from this source was concentrated by means of a second quartz lens, identical with the first and mounted in the screen *7*, into a convergent beam, which passed through the reaction cell *8*, and finally, when the movable shutter *9* was open, could be brought to a focus on the face of the surface thermopile *10*. All moving parts were mounted on stands on an optical bench, and the whole interior of the box and its contents dull blackened wherever possible to avoid stray reflection effects.

The quartz lamp was fed by the laboratory supply current, the voltage of which was kept constant within narrow limits by a Tirrill

Fig. 1.

regulator. The lamp current and voltage were normally 4·5 amps. and 60 volts; the fluctuations seldom reached and never exceeded 0·05 amp. or 0·5 volt over runs of many hours. The reaction cells consisted each of a glass block, usually 0·5 cm thick, but 5 cm thick when using particularly dilute solutions, through which had been drilled a circular hole of 7·5 cm diameter, and the ends of which were covered with crystal quartz plates, cemented on by paraffin wax. The volumes of the cylindrical cells thus formed were about 22 and 220 cm^3 respectively. A hole drilled through the edge of the glass frame, which could be closed by a stopper, served for filling and emptying. Care was naturally taken so to situate the cell in the path of the slightly convergent light beam that all the latter passed through the solution. The thermopile was a Moll instrument of 2 cm diameter, and was connected with the terminals of a micropotentiometer (Cambridge Instrument Company), the electromotive force developed by the incident radiation being directly measured to the nearest microvolt, using a

Gambrell galvanometer to detect the balance point. This procedure has replaced, as being more reliable in practice, the former method used in this laboratory of connecting up the thermopile in series with a galvanometer, and measuring the deflection produced on the latter. The thermopile was calibrated in the usual manner by a Hefner lamp burning under standard conditions, the electromotive force generated at 1 metre distance being $50 \pm 0{\cdot}5$ microvolts. In order to avoid error due to local sensitivity variations in different parts of the thermopile, this was so placed in the light beam that the whole of its receiving surface (π cm^2) was always just covered by the latter.

The carrying out of a determination involved measurements of time of insolation (usually of the order of 20 hours), of diminution in $NaClO$ titre (determined iodimetrically), and of absorbed energy. To obtain the last, one of two procedures was adopted. When working with light of wave length 365 $\mu\mu$, the absorbed radiation was, as will be seen, practically monochromatic, formed a high proportion of the total incident radiation, and was accurately measurable. Under these circumstances, when commencing an experiment, the thermopile deflection was first observed with the reaction cell S substituted by an exactly similar cell containing distilled water. The difference between this reading and that given with the reaction cell in position was a measure of the energy absorbed by the dissolved hypochlorite. Insolation was then proceeded with, and the same two readings taken at the end of the experiment and, if found necessary, at intermediate stages. The mean values of the figures obtained gave the average rate of energy absorption. When working with the 313 $\mu\mu$ filter, which also passed much green and yellow light, although the absorbed radiation was practically monochromatic, it formed too small a fraction of the total incident energy to be measured accurately; whilst, when using the rays transmitted by a chlorine gas filter, the same objection applied, and, in addition, the absorbed radiation was by no means monochromatic, and a knowledge of its centre of gravity was necessary for the calculation of the size of the average absorbed quantum. Consequently, in the latter two cases, the procedure was to measure the total intensity of the filtered light incident on the thermopile with the reaction cell out of the light beam, and then, from specially determined data on the spectral energy distribution in the light source and the spectral transmission of the filter, to calculate the absorbed active energy, knowing that the absorption of the 313 $\mu\mu$ ray and of light of shorter wave lengths was complete, and making allowance for re-

flection losses at the front surface of the cell. The energy distribution in the lamp employed was measured by methods already described[1]. The filter transmissions were also determined by the same thermopile-galvanometer method.

The actual filters used were as follows.

365 $\mu\mu$. Corning glass plate G. 586 A. Transmits 0·77 of incident 365 $\mu\mu$, and 0·22 of incident 405 $\mu\mu$, light. Making allowance for the relative energies of the two lines in the spectrum of the lamp, the transmitted light consisted of 0·894 of 365 $\mu\mu$ and 0·106 of 405 $\mu\mu$. Using the extinction coefficients for *NaClO* solutions given later in this paper, the absorbed light is calculated as consisting of 0.994 of 365 $\mu\mu$ and 0·006 of 405 $\mu\mu$.

313 $\mu\mu$[2]. 0·5 cm (in quartz) of an aqueous solution of 0·00376 p. c. *p*-nitrosodimethylaniline and 0·0486 p. c. potassium chromate. Its transmission is

303 $\mu\mu$	0·10	546 $\mu\mu$	0·805
313 „	0·28	579 „	0·865.

Under the conditions of the experiment, the average total incident energy and absorbed active energy in the filtered beam corresponded to thermopile readings of 745 and 56 microvolts respectively, the former being measured and the latter calculated.

240—280 $\mu\mu$. 5 cm of chlorine gas at atmospheric pressure contained in a sealed fused-quartz cell with plane ends. Its transmission, expressed as fractions of the incident light, is

248 $\mu\mu$	0·60	405 $\mu\mu$	0·14
254 „	0·63	436 „	0·40
265 „	0·42	546 „	0·84
280 „	0·04	579 „	0·87.

Combining these data with the spectral energy distribution in the radiation of the lamp and the extinction coefficients of the solution, we obtained the following figures for the actual absorption by the solution, expressed as percentages of the total incident filtered light.

248 $\mu\mu$	0·83	405 $\mu\mu$	0·060
254 „	1·97	436 „	0·073
265 „	1·73		

[1] Journ. Phys. Chem. **29**, 713 (1925). It may be noted that the correction mentioned in this paper for selective reflection at the mirror used in the monochromator has been shown, by further careful measurements, to be in considerable error. Details will appear elsewhere.

[2] Winther, loc. cit.

The total absorbed percentage is therefore 4·66. As the average incident filtered light energy corresponded to 1755 microvolts, the average absorbed energy, allowing for a 5 p. c. reflection loss, corresponded to 77·7 microvolts.

The results of our measurements are summarised in the following table. All solutions used were neutral. The data in columns 3—6 represent average figures for the whole course of the experiment.

Table 2.

λ	Composition of original solution	Gram-calories absorbed per hour	Quanta absorbed per hour	Molecules decomposed per hour	γ
365 $\mu\mu$	0·092 M. *NaClO*	0·816	$6{\cdot}33 \cdot 10^{18}$	$6{\cdot}88 \cdot 10^{18}$	1·09
365 „	0·0745 „ „	0·705	$5{\cdot}47 \cdot 10^{18}$	$5{\cdot}86 \cdot 10^{18}$	1·07
365 „	0·0465 „ „	0·527	$4{\cdot}09 \cdot 10^{18}$	$4{\cdot}27 \cdot 10^{18}$	1·04
365 „	0·00175 „ „	0·305	$2{\cdot}37 \cdot 10^{18}$	$2{\cdot}00 \cdot 10^{18}$	0·84
313 „	0·0567 „ „	0·285	$1{\cdot}89 \cdot 10^{18}$	$2{\cdot}23 \cdot 10^{18}$	1·18
254 „ (average)	0·0603 „ „	0·396	$2{\cdot}14 \cdot 10^{18}$	$10{\cdot}1 \cdot 10^{18}$	4·7
365 $\mu\mu$	0·0169 „ „ + 0·50 M. *NaCl*	1·03	$7{\cdot}99 \cdot 10^{18}$	$9{\cdot}38 \cdot 10^{18}$	1·17

The points that call for immediate remark are (1) the consistent effect of concentration when using the 365 $\mu\mu$ ray; (2) the increase in γ caused by the addition of *NaCl*, whereas a decrease in velocity constant was observed by Spencer[1]); (3) the increase in γ caused by increasing frequency, of the usual dimensions for the change from 365 $\mu\mu$ to 313 $\mu\mu$, but becoming very great when passing to the 254 $\mu\mu$ group of lines. With regard to the increase in γ in presence of added *NaCl*, we are depending on the result of a single experiment. The addition of various electrolytes, including *NaCl*, has however also been found by us[2]) to increase the quantum efficiency in the decomposition of potassium ferri-oxalate solutions, and by Jaeger and Berger[3]) to increase the velocity of decomposition of potassium cobalti-oxalate solutions. In both these reactions, as in the present one, the photolysis of an ion is involved. This may be significant, as, in the case of chlorine water, where the addition of chlorides retards the reaction, the photolysis is one of a neutral molecule.

It may perhaps be added that the reason that Spencer[4]) observed a retardation in the rate of reaction when a neutral *NaClO* solution

[1]) Loc. cit., p. 2568.

[2]) Unpublished work.

[3]) Rec. Trav. Chim., **40**, 156 (1921).

[4]) Loc. cit., p. 2569.

was, by addition of acid, partly converted to $HClO$, was not, as he supposed, due to the lesser photosensitivity of the molecules of the latter, for the reverse is true. It was rather caused by the facts that his absorption of light was far from complete and that the extinction coefficients of $HClO$ are less than those of $NaClO$ in the wave-length region concerned.

Extinction coefficient measurements. — Measurements of the extinction for the 365 $\mu\mu$ line of both pure neutral $NaClO$ solutions, prepared as already described, and of solutions made by dilution of "Milton", were carried out. The method involved the use of a Hilger monochromator, Hilger thermopile and Paschen galvanometer, just as in the determination of the filter transmissions[1]. The cells used were of similar pattern to those employed in the quantum efficiency measurements. The results are contained in the following tables, the extinction coefficient k being defined by the equation $\log \frac{J}{J_0} = -kcd$, where concentration and thickness are expressed in mols/litre and centimetres respectively.

Table 3. Pure Neutral $NaClO$ Solutions.

Concentration in M.	Thickness of cell in cm	Transmission compared with that of water cell	k
0·0972	0·5	0·452	7·1
[0·0811	0·5	0·412	9·5]
[0·0705	0·5	0·495	8·7]
0·0109	2	0·71	6·8
0·00705	5	0·578	6·8
0·00586	5	0·645	6·5

Table 4. Diluted "Milton" Solutions.

Concentration in M.	Thickness of cell in cm	Transmission compared with that of water cell	k
0·0789	0·5	0·558	6·4
0·0308	2	0·397	6·5
0·0185	2	0·563	6·7
0·0154	2	0·631	6·5
0·0123	2	0·686	6·7
0·0077	2	0·809	5·8

[1]) The galvanometer used in all this work had an extreme maximum sensitivity of 10^{-10} amps./mm with the scale at one metre.

The results justify the assumption that $NaClO$ solutions obey th Lambert-Beer Law and that their extinction is independent of th presence of $NaCl$ and $NaClO_3$ (the products of photochemical change In calculating the mean value of k_{365}, we have neglected the secon and third figures in Table 3, which would appear to be subject t error, and obtain a figure of 6·6. This value agrees well with dat obtained some years ago in this laboratory by Mr. M. Holmes, wh found 6·0, 5·9 and 6·7 for 0·031, 0·023 and 0·016 M. solutions respect ively.

With regard to the other lines of the quartz-mercury lamp, th absorption of the yellow and the green rays was quite undetectible whilst that of the 313 $\mu\mu$ line and of shorter wave-lengths was com plete in a 2 cm layer of the most dilute solutions for which it wa tested. Approximate single measurements with the blue and violet line gave figures of about 0·08 for k_{436} and 0·40 for k_{405}.

Discussion.

As a starting point, we have assumed the mechanism of the photo decomposition to be similar to that already outlined for the photolysi of $HClO$ solutions, and have calculated from our data on chlorat yield and quantum efficiency the values of the coefficients a (efficienc of primary process resulting from quantum absorption) and d (efficienc of interaction between activated O_2^* molecules and ClO' ions), usin the equations already given. The results are summarised in the follow ing table.

Table 5.

Composition (approximate) of solution	Wave-length	Chlorate yield	γ	Coefficient d	Coefficient a
0·09 M. $NaClO$	365 $\mu\mu$	0·40	1·09	0·31	0·47
0·05 „ „	365 „	0·40	1·04	0·31	0·45
0·002 „ „	365 „	0·20	0·84	0·14	0·39
0·06 „ „	313 „	0·48	1·18	0·38	0·50
0·06 „ „	254 „	0·53	4·7	(0·43)	(1·9)
0·02 „ „ + 0·5 M. $NaCl$	365 „	0·40	1·17	0·31	0·51

It is at once obvious that the result obtained with 254 $\mu\mu$ ligh cannot be fitted into the scheme, which only allows of a maximum γ value of 3 and, of course, a maximum a value of 1. In what follows all suggestions are made tentatively, and it is realised that much furthe work is necessary for testing them.

Mechanism of the reaction in 254 $\mu\mu$ light. — We propose a modification of the original scheme, based on the high average energy content of the active quantum in the present case. Expressed in terms of gram-calories, whilst $Nh\nu$ is only 78 000 and 91 000 for 365 $\mu\mu$ and 313 $\mu\mu$ respectively, it amounts to 107 400, 112 100, and 114 800 calories respectively for the three rays which essentially make up the absorbed light in the experiments referred to — *viz.* 265 $\mu\mu$, 254 $\mu\mu$ and 248 $\mu\mu$. The relevant thermochemical dats are contained in Thomsens Thermochemische Untersuchungen[1]). Combining them with the figure

$$O_2 \rightarrow 2\,O - 140\,000 \text{ cals.}$$

we have

$$ClO' \rightarrow Cl' + O - 56\,800 \text{ cals.}$$

$$ClO' + O \rightarrow Cl' + O_2 + 83\,200 \text{ cals.}$$

$$ClO' + O_2 \rightarrow ClO'_3 - 2200 \text{ cals.}$$

In the original scheme, the only way in which the endothermic splitting off of atomic oxygen from the ClO' ion was envisaged, is by the absorption of a light quantum of sufficient size. We now suggest that this may also be brought about by collision between a ClO' ion and an activated oxygen molecule, provided that the energy content or degree of activation of the latter is sufficiently high. The larger the original absorbed quantum, the more probable is it that this will be the case. The first two stages of the reaction will be, as in the original scheme,

$$ClO' + h\nu \rightarrow Cl' + O$$

$$O + ClO' \rightarrow Cl' + O_2^*$$

and our proposal involves the assumptions (*a*) that the O atom resulting from the quantum absorption carries with it, at all events, a considerable proportion of the energy furnished by the quantum in excess of the 56 800 calories/mol. required by the equation; (*b*) that there is a marked degradation of available energy to heat during the exothermic reaction between the O atom and the second ClO' ion; (*c*) that, consequently, only when the absorbed quantum is of a large size (*i. e.* corresponding to 265 $\mu\mu$ and light of still shorter wave-length) is the resulting oxygen molecule activated to a sufficient extent to cause the reaction

$$O_2^{**} + ClO' \rightarrow Cl' + O + O_2.$$

When this has happened, the liberated O atom reacts as before, exothermally, with another ClO' ion, whilst the O_2 molecules resulting

[1]) 1906 edition, p. 185.

from both this last and the previous reaction, not being activated to the extent of 56 800 calories/mol., behave as in the original scheme, *i. e.* either react with ClO' ions, forming chlorate, or are evolved as gaseous oxygen.

The complete new scheme is as follows. —

$$\text{i.}\quad ClO' \xrightarrow{h\nu} Cl' + O$$

$$\text{ii.}\quad O \xrightarrow{ClO'} Cl' + O_2^{**}$$

$$\text{iii.}\quad O_2^{**} \xrightarrow{ClO'} Cl' + O + O_2^{*}$$

$$\text{iv.}\quad O \xrightarrow{ClO'} Cl' + O_2^{*}$$

$$\begin{matrix}\text{v.} \\ \text{vi.}\end{matrix}\quad O_2^{*} \begin{cases} \xrightarrow{ClO'} ClO_3' \\ \longrightarrow O_2 \end{cases}$$

(from iii and iv).

There is no point in attempting a further elaboration of the reaction mechanism at this stage. We will only remark that, if it be assumed that the efficiency of each of the stages i—iv is unity, and that the average efficiency of v is 0·4, and hence that of vi is 0·6, then γ will be 4·8 and the chlorate yield 0·50, whilst actual experiment gave 4·7 and 0·53 respectively. The assumptions regarding stages ii and iv correspond to that already made in the general scheme. The assumption regarding i is justified as a working hypothesis, although it must be admitted that it means a somewhat sudden increase in efficiency as λ changes from 313 $\mu\mu$ to 265 $\mu\mu$. With regard to (iii), the assumption of a 100 p. c. efficiency means that the endothermic reaction

$$ClO' \rightarrow Cl' + O - 56\,800 \text{ cals.}$$

proceeds much more readily when the required energy is imparted as the result of molecular collision than when this is the case by light absorption. Finally, the figure of 0·4 as the efficiency of the stage

$$O_2^{*} + ClO' \rightarrow ClO_3',$$

agreeing approximately with those got by applying the original theory to the reactions carried out with the 365 $\mu\mu$ and 313 $\mu\mu$ lines, appears to us reasonable. We have seen that the reaction is only slightly endothermic, and it is probably some kind of a steric effect which keeps the efficiency of this a d d i t i o n of oxygen down at a low figure. Provided that the colliding O_2 molecule carries with it in available form the necessary 2200 cals./mol, any excess energy content will have

but little influence—until the critical figure of 56 800 cals./mol is reached, when the ion is actually broken up with loss of its oxygen atom.

The *d* coefficients, using 313—365 $\mu\mu$ light. — These are considerably lower than those obtained with $HClO$ or $Cl_2 - H_2O$, *i. e.* the ClO' ion is a relatively poor acceptor of activated O_2^* molecules. They increase slightly as the frequency increases. The effect of concentration is of interest. Over a considerable range it is negligible, as is also the case when a $Cl_2 - H_2O$ grouping is the acceptor. When however the concentration is reduced further (conclusive experiments at such dilutions have not yet been carried out with chlorine water), a marked falling off in the value of *d* takes place. We interpret these results as showing that, except in the most dilute solutions used, collision between O_2^* molecules and ClO' ions, besides leading to chlorate formation, is also the chief cause of deactivation of the O_2^* molecules, the relative probabilities of these two reactions being essentially determined by a steric factor, as indicated at the end of the last paragraph. Deactivation by collision with water molecules is relatively slow, and it is only when the ClO' concentration falls to a sufficiently low figure that this enters as an important factor. The fact that added $NaCl$ and Na_2SO_4 are practically without effect on the value of *d* (or the chlorate yield) shows that collision between O_2^* molecules and the component ions of these salts, where no chemical reaction is possible, are also normally fruitless. This, in its turn, has a bearing on the nature of the effect produced by the addition of $NaCl$ during the photolysis of aqueous $HClO$ or chlorine solutions. The result is a marked lowering in the value of the *d* coefficients, which clearly must now be ascribed to some action exerted by the ions of the salt on the non-ionic acceptor.

The *a* coefficients, using 313—365 $\mu\mu$ light. — These also are considerably smaller than the values obtained in the photolysis of $HClO$ and chlorine water. They apparently increase slightly with increasing concentration. Although aware that errors in the determination either of γ or of the chlorate yield would affect the correctness of the calculated figures, we are inclined to think that this is a real effect. As, further, the addition of $NaCl$ increases *a* in the present case (whereas all electrolytes so far investigated lower the *a* coefficient in chlorine water photolysis), possibly the concentration effect is of the same nature. If substantiated by further experiments, this neutral salt effect on the primary photolytic process will be of interest from

more than one point of view. Finally, as λ changes from 365 $\mu\mu$ to 313 $\mu\mu$, the value of a rises, as might be expected. The change is, however, small, and we have already remarked that the modified photolytic mechanism suggested for the 254 $\mu\mu$ group demands a very sudden increase in a as the latter wave-length is approached. It should not be lost sight of that the active light in this case is far from being monochromatic, and that possibly some effect similar to that found by Kuhn[1]) in the case of the decomposition of gaseous NH_3 may be playing a part.

Summary.

(1) Measurements on the energetics of the photolysis of aqueous sodium hypochlorite solutions, and on the proportions of the resulting products, are described. Attention has been paid to the effects of concentration, wave-length and added sodium chloride.

(2) Measurements are recorded of the extinction coefficients of these solutions.

(3) The results are discussed from the point of view of a reaction mechanism previously put forward to account for the photolysis of aqueous solutions of hypochlorous acid and of chlorine.

(4) This mechanism is found to be inadequate to explain the results obtained with light of mean wave-length 254 $\mu\mu$, and a modified scheme is put forward.

The greater part of the optical and electrical apparatus used in these experiments was purchased from a fund put at the disposal of the laboratory by Messrs. Brunner, Mond and Company, Limited, to whom we wish to express our cordial thanks.

[1]) Compt. rend., **177**, 956 (1923).

King's College, London.
September, 1927.

Über den Becquereleffekt. I.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem Photochem.-photographischen Laboratorium der techn. Hochschule Kopenhagen.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 10. 27.)

Einleitung.

Der Name „Becquereleffekt“ wird zur Zeit für zwei gänzlich verschiedene Gruppen von Lichtwirkungen in Lösung benutzt. Erstens für einen photochemischen Volumeffekt in Lösungen von Elektrolyten, der sich dann nachher, mittels einer unangreifbaren Elektrode, elektrometrisch nachweisen und messen lässt. Fälle dieser Art sind u. a. von E. Baur und Mitarbeiter (Uransalze), T. Swensson (farblose Salze bei ultravioletter Bestrahlung), Lifschitz und Joffe (Farbstoffcyanide), Sasaki (Ferrisalz und Jodide) und Winther (Ferrosalz und Merkurisalz) untersucht. In sämtlichen Fällen dieser Art braucht die Elektrode während der Bestrahlung nicht zugegen zu sein.

Zweitens wird der Name für den eigentlichen Becquereleffekt (B.-E.) gebraucht, bei welchem die Anwesenheit der Elektrode unbedingt notwendig ist, weil der bei der Bestrahlung eintretende Vorgang in der Elektrode selbst oder seiner nächsten Umgebung stattfindet. Meiner Meinung nach sollte man lieber den Namen „Becquereleffekt“ für diese letzteren Vorgänge reservieren, und die Volumeffekte, die mit dem eigentlichen B.-E. wahrscheinlich gar nichts zu tun haben, einen anderen Namen geben, wie „photolytischer Volumeffekt“ oder etwas in der Richtung. Diese formelle Scheidung der beiden Effekte verhindert natürlich nicht, dass sie auch ab und zu gleichzeitig auftreten können, wie es Grumbach[1]) für die Farbstoffelektroden von Goldmann nachgewiesen hat.

In dieser und einigen folgenden Abhandlungen soll nur der eigentliche B.-E. oder „photogalvanische Effekt“ behandelt werden. Zunächst sollen einige allgemeine Bemerkungen gemacht werden.

---

[1]) Compt. rend. **177**, 395 (1923).

Die Becquerelelektroden.

Wie mehrere verschiedene Forscher übereinstimmend gefunden haben[1]), sind reine Metalle nicht empfindlich. Die sehr schwachen Potentialänderungen, die durch Bestrahlung von Platin, Quecksilber und Blei in Lösungen ihrer Salze auftreten können, rühren nach G. Athanasiu[2]) nur von der Erwärmung durch die absorbierte Strahlung her. R. Audubert[3]) bestreitet jedoch dies und fasst die schwache Lichtempfindlichkeit als wahrer B.-E. auf. Wenn die Metalle, z. B. Platin, in Lösungen organischer Farbstoffe eingetaucht werden, erhält man dagegen nach A. Goldmann[4]) einen starken B.-E., der jedoch, nach Grumbach[5]), teilweise vom oben besprochenen Volumeffekt herrührt.

Hiervon abgesehen sind sämtliche bisher bekannte Becquerelelektroden binäre, heteropolare Verbindungen, Oxyde, Sulfide oder Halide. Bekannt sind die folgenden:

Unbekannte Goldverbindung, $AgCl$, $AgBr$, AgJ, Ag_2S, CuO, Cu_2O, $CuCl$, $CuBr$, CuJ, CuS, SnO, SnS, ZnO[6]).

Ausserdem sind sämtliche diese Stoffe, wenn sie als Becquerelelektroden dienen, in einem mehr oder weniger gelockertem Zustande. Mit Ausnahme von ZnO, das durch Niederschlagen des Rauches von brennendem Zink auf Platinblech dargestellt wurde, werden alle übrigen Elektroden auf die Oberfläche einer Metallelektrode durch chemische oder elektrochemische Umwandlungen gebildet, wobei sie alle während ihrer Bildung Interferenzfarben (Anlauffarben) aufzeigen. Nach Tammann[7]) bedeutet dies, dass zusammenhängende Schichten (Lamellen) gebildet werden, durch welche das von aussen kommende Agens (O_2, H_2S, Cl_2 usw.) — und wohl auch andere Stoffe — diffundieren kann. Dass diese Bildung von Anlauffarben, und die dabei angezeigte Struktur der Oberflächenschicht, für den B.-E. von Bedeutung ist, erhellt daraus, dass, nach meinen Beobachtungen, die Kupferlamellen,

---

1) Siehe Chr. Ries: „Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen", S. 176 (1909).

2) Compt. rend. **178**, 561 (1924).

3) Journ. phys. Rad. **6**, 313 (1925).

4) Inaug.-Diss. Leipzig 1908.

5) Compt. rend. **177**, 395 (1923).

6) Die Goldverbindung wurde von Bose und Kochan, Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 28 (1901), das Zinkoxyd von Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **21**, 141 (1922), die übrigen Elektroden von einer Reihe von Forschern untersucht. Siehe Ries, loc. cit. S. 170 und folgende.

7) Zeitschr. f. anorg. Chemie **111**, 78 (1920), **123**, 196 (1922).

die man auf Zink ausfällen kann, und die sehr starke Interferenzfarben aufzeigen, auch als Becquerelelektroden schwach wirksam sind.

Die wirksamen Schichten bestehen hiernach entweder aus ungeordneten, pulverförmigen Massen oder von unvollständigen Gittern (Lamellen). Infolgedessen besitzen sie eine besonders grosse Oberfläche, wodurch die Möglichkeit für Adsorption gelöster Stoffe stark gesteigert ist. Für die meisten derselben ist dies direkt nachgewiesen. Das Kupferoxyd hat eine ausgesprochene Fähigkeit, Gase zu adsorbieren[1]. Die Silberhalide lassen sich optisch sensibilisieren, was zum mindesten eine Adsorption des Farbstoffes voraussetzt. Ganz dasselbe hat Rigollot[2], eben mit Hilfe des B.-E., für CuO, $CuCl$, $CuBr$, CuJ nachgewiesen, wie auch das oben besprochene Verhalten des Platins in den stark adsorbierbaren, organischen Farbstofflösungen in der gleichen Richtung zeigt. Für die übrigen (Ag_2S, CuS, SnO, SnS, ZnO) liegt ein direkter Nachweis, so viel ich weiss, nicht vor. Nach meinen Beobachtungen vermag das Zinkoxyd nur sehr schlecht Farbstoffe zu adsorbieren. Dagegen ist das lufttrockne Zinkoxyd ein ausgezeichnetes Adsorbens für Gase, die durch Lösen des Oxyds in grossen Mengen freigemacht werden. In einer späteren Abhandlung wird eine Reihe von Beobachtungen mitgeteilt werden, die dafür sprechen, dass die Adsorptionsfähigkeit der Elektroden von ausschlaggebender Bedeutung für den B.-E. ist.

Weiter ist es für die meisten der genannten Substanzen bekannt, dass sie lichtelektrisch empfindlich sind, und dass ihre Leitfähigkeit durch Bestrahlung zunimmt. Die lichtelektrische Empfindlichkeit wurde gefunden bei: $AgCl$, $AgBr$, AgJ, Ag_2S, CuO, Cu_2O, $CuCl$, CuJ, SnS und ZnO, die Leitfähigkeitszunahme bei: $AgCl$, $AgBr$, AgJ, Ag_2S, Cu_2O, CuJ[3]. Nach meinen Beobachtungen ist ZnO, das durch Verbrennung von Zn dargestellt wurde, im Dunkeln ein sehr guter Isolator. Bei ultravioletter Bestrahlung nimmt der Widerstand sehr stark ab. Dagegen habe ich keine Leitfähigkeitsänderung für CuO finden können, und Barton[4] hat für eine bestimmte Platte von Cu_2O einen sehr starken B.-E., aber keine nachweisbare Leitfähigkeitsänderung gefunden. Eine direkte Parallelität zwischen Leitfähigkeitsänderung und B.-E. scheint also unmittelbar nicht vorhanden zu sein.

---

1) Abegg, Handb. d. anorg. Chemie **2**, Abt. 1, 604 (1908).

2) Journ. de phys. [3] **6**, 520 (1897); Ann. de l'univers. de Lyon, Nr. 29 (1897).

3) B. Gudden, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **3**, 144 ff. (1924).

4) Phys. Rev. **23**, 337 (1924).

Nun hat aber Barton[1]) für Cu_2O gefunden, dass das Empfindlichkeitsgebiet des B.-E. bei grösseren Wellenlängen als für den Hallwachseffekt, dagegen bei kleineren Wellenlängen als für die Leitfähigkeitsänderung liegt. Da nun diese letztere ganz sicher auf eine lichtelektrische Wirkung, eine Loslösung von Elektronen, beruht, so muss dies erst recht für den B.-E. gelten, wo die Quanten noch grösser sind, ohne jedoch so gross zu sein, dass die Elektronen, wie im Hallwachseffekt, aus der freien Oberfläche austreten können.

Es ist dies die lichtelektrische Theorie für den B.-E., die von A. Goldmann[2]) aufgestellt wurde. Sie findet also durch die Messung der Farbenempfindlichkeit des Kuprooxyds eine direkte Bestätigung.

Weiter unten wird ein Einwand, der von W. J. D. van Dijck neulich gegen diese Theorie vorgeführt wurde, zurückgewiesen werden. Hier soll zuerst der Zusammenhang zwischen B.-E. und Leitfähigkeitserhöhung etwas näher erörtert werden. Nach obigem sollte man unmittelbar erwarten, dass beide Erscheinungen stets zusammen auftreten mussten. Dabei ist jedoch zweierlei zu bedenken. Erstens ist der B.-E. eine Oberflächenerscheinung, die durch das Zusammenspiel zwischen der bestrahlten Oberfläche und des direkt angrenzenden Teiles der Flüssigkeit zustande kommt[3]). Die Leitfähigkeitsänderung

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Ann. d. Physik [4] **44**, 901 (1914).

[3]) Siehe auch R. Audubert, Journ. phys. Rad. **6**, 313 (1925). W. J. D. van Dijck [Zeitschr. f. physik. Chemie **127**, 275 (1927)] sucht dagegen nachzuweisen, dass der B.-E. kein Oberflächeneffekt sein kann. Er weist erstens darauf hin, dass der Photostrom die Oberflächenschicht relativ schnell zerstören muss, und nach Analogie mit dem Hallwachseffekt der B.-E. dadurch stark geschwächt werden oder aufhören muss. Der Hallwachseffekt hängt aber bekanntlich von der Reinheit der Oberfläche (unzerstörtes Gitter) ab, während der B.-E. eben umgekehrt desto stärker ist, je mehr aufgelockert die Oberfläche, und diese Auflockerung wird durch die von van Dijck vorausgesetzte Umwandlung von CuO in Cu_2O prinzipiell nicht verringert. Zweitens weist van Dijck auf eine Beobachtung von Barton (loc. cit.) hin, wonach bei Bestrahlung der Hinterseite einer Kuprooxydplatte, welche also nicht mit der Flüssigkeit in Berührung stand, ein B.-E. nachgewiesen wurde. Dazu ist zu bemerken, erstens, dass Barton nichts über die Stärke des B.-E. in diesem Falle angibt, zweitens, dass die Platte doch das rote Licht durchscheinen liess. Nach A. H. Pfund [Phys. Rev. **7**, 289 (1916)] reicht aber die Empfindlichkeit des Kuprooxyds (in der gleichen Weise wie bei Barton dargestellt) für Leitfähigkeitsänderung bis zu wenigstens 700 $\mu\mu$, und bei der relativ schwachen Adsorption in Rot und Orange tritt, wie Pfund nachgewiesen hat, durch die ganze Platte hindurch eine Ionisierung ein, die dann auf der gegen die Flüssigkeit wendende Oberfläche den B.-E. hervorrufen kann. Der an der Oberfläche stattfindende Verbrauch an Elektronen (die Potentialänderung durch Bestrahlung ist hier positiv) wird durch Zuströmen von Elektronen aus den tieferen Schichten kompensiert, wodurch ein messbarer B.-E. ermöglicht wird.

ist dagegen ein Volumeffekt, der überall dort sich abspielt, wo das wirksame Licht eindringen kann. Die Stärke des B.-E. hängt deshalb in hohem Masse von der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche ab, und da es sich hier, wie schon oben angedeutet wurde, von Adsorption handelt, wird die spezifische Grösse der Oberfläche von wesentlicher Bedeutung sein. Je unvollständiger das Gitter, oder je feiner zerteilt der pulverförmige Stoff ist, desto günstiger für den B.-E., desto schlechter für die Leitfähigkeit bzw. deren Änderung. Obwohl also beide Erscheinungen bei den gleichen Stoffen vorhanden sein müssen, lässt sich jedoch eine gewisse Antibasie voraussehen, wie es eben Barton für Cu_2O gefunden hat.

Zweitens lässt sich die Leitfähigkeitsänderung nur bei einer relativ geringen Absorption erwarten, weil das Licht nur dann in das elektrische Feld einigermassen eindringen kann. Bei sehr starker Absorption wird das Licht schon in der ersten dünnen Schicht absorbiert, während das elektrische Feld sich, je nach der Anbringung der Elektroden, mehr oder weniger in die Tiefe erstreckt. Die relative Änderung der Leitfähigkeit muss dann sehr gering werden. Es wird hiernach verständlich, dass das sehr stark absorbierende CuO, das ohnehin selbst eine gut messbare Leitfähigkeit besitzt, keine Erhöhung derselben durch Bestrahlung aufzeigt. Um so mehr muss dies für die durch Erhitzung von Kupfer in Luft oder Sauerstoff erhaltene Schicht gelten, die sicher niemals vollständig kupferfrei erhalten worden ist. Weiter wird es verständlich, dass die Leitfähigkeitsänderung für Cu_2O mit abnehmender Wellenlänge zuerst mit der zunehmenden Absorption steigt, um dann, als die Absorption noch weiter steigt, durch ein Maximum zu gehen, wie Barton[1]) es gefunden hat.

Die photogalvanische Charakteristik.

Während die älteren Forscher die direkte Potentialänderung durch Bestrahlung gemessen haben, hat zuerst Luggin[2]) und nach ihm Goldmann, Goldmann und Brodsky, Samsonow, van Dijck u. a. die „photogalvanische Charakteristik" aufgenommen. Dabei wird die Elektrode durch Anlegung einer äusseren elektromotorischen Kraft, also durch stete Stromzufuhr, auf einem Potential gehalten, das vom „natürlichen" Potential der Elektrode in irgendeiner Richtung abweicht. Der Strom, der für die Aufrechterhaltung des neuen Potentials notwendig

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 577 (1897); Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handl. **23**, Afd. 1, Nr. 6 (1898); **25**, Afd. 1, Nr. 1 (1899).

ist, wird gemessen. Durch Bestrahlung tritt eine Potentialänderung ein, die durch Änderung des zugeführten Stromes kompensiert wird. Die Differenz der Stromstärke ist, unter den gegebenen Umständen, ein Mass für die Aufladungsgeschwindigkeit im Lichte. Die „photogalvanische Charakteristik" gibt an, wie diese Differenz mit dem Elektrodenpotential variiert. Wie Goldmann gefunden hat, ist diese Charakteristik bei einer bestimmten Elektrode von der Art und Konzentration des Elektrolyts unabhängig, so lange die Flüssigkeit neutral ist.

Wie auch A. Audubert[1]) gesehen hat, wird die Lichtempfindlichkeit durch kathodische Polarisation in allen denjenigen Fällen erhöht, wo die Aufladung positiv ist. Es gilt dies für *AgCl*, *AgBr*, *AgJ*, *CuO* und Farbstoffe auf Platin. Ist dagegen die Aufladung negativ, wird die Empfindlichkeit durch anodische Polarisation erhöht. Es gilt dies für die unbekannte Goldverbindung von Bose und Kochan und für *CuBr* (Audubert).

Fig. 1.

Für reine Metalle hat Audubert gefunden, dass die bei niedrigem Potential auftretende positive Aufladung durch anodische Polarisation zuerst vermindert wird, dann durch Null geht und bei weiterer Potentialerhöhung steigende negative Werte annimmt. Sämtliche Beobachtungen lassen sich folglich in einem gemeinsamen Schema vereinigen, wie Fig. 1 es zeigt.

In dieser Figur sind die Messungen von Audubert (die seinen Kurven entnommen wurden) in der Weise eingezeichnet, dass die Logarithmen der Stromstärken sowohl in positiver als in negativer Richtung als Ordinate aufgeführt sind. Abszissen sind die entsprechenden Potentiale der Elektroden. Die vier Kurven bilden offenbar ein einziges System. Die Richtungskoeffizienten der geradlinigen Teile, $d \log i : d\pi$, sind für *Au* und *Ag* 1·36, für *Pt* 1·14, für *Hg* und *Cu* 1·19 und für *CuO* 1·02, nehmen also ziemlich regelmässig ab.

Weiter zeigt sich, dass bei abnehmendem Stromwiderstand in einer Zelle, die aus zwei gleichen Becquerelelektroden gebildet wird, von

[1]) Journ. phys. Rad. **6**, 313 (1925).

denen nur die eine bestrahlt wird, die Potentialänderung abnimmt, die Stromstärke zunimmt, ohne dass jedoch das Produkt beider konstant ist. Dagegen zeigt sich eine einfache Relation zwischen Stromstärke und Widerstand.

Für die Farbstoffelektroden (*Pt* in Lösungen organischer Farbstoffe)[1] ist die Stromstärke unabhängig vom Widerstand.

Für die eigentlichen Becquerelelektroden hängt die Stromstärke aber in ganz bestimmter Weise vom Widerstand ab, indem, für den grössten Teil der Kurve, $i_L = a - b \log r$, wo i_L die Stromstärke bei Bestrahlung, r den Widerstand, a und b Konstanten bedeuten. So findet man:

Elektrode	Elektrolyt	a	b	$a:b$	Literatur
$AgBr$	0·5 norm. $NaBr$	$16{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}8 \cdot 10^{-7}$	4·3	[2]
ZnO	0·1 norm. KCl	$54{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$13{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	4·2	[3]
ZnO	0·1 norm. KCl	$12{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	4·9	[3]
CuO	0·1 norm. KCl	$16{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	5·0	[3]
CuO	0·1 norm. KNO_3	$10{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	5·1	[3]
CuO	0·1 norm. Na-Acetat	$12{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	5·0	[3]

Das gemeinsame Verhalten, das sowohl bei den Stromstärkespannungskurven als bei den Stromstärkewiderstandskurven (konstantes Verhältnis $a:b$) hervortritt, zeigt, dass der B.-E. bei allen diesen Elektroden unter dem gleichen Gesichtspunkte behandelt werden muss, d. h. dass spezielle Theorien, die auf photochemischen Spaltungen oder Gleichgewichtsverschiebungen beruhen, von vornherein abzuweisen sind, weil sie individuelle Prozesse an den einzelnen Elektroden voraussetzen.

Zudem zeigt ein Blick auf die Reihe der Elektroden, dass die photochemische Empfindlichkeit der verschiedenen Substanzen überaus stark vesschieden ist, wogegen der B.-E., von den Metallen abgesehen, überall von der gleichen Grössenordnung ist. Dabei tritt die Potentialänderung durch Bestrahlung oftmals ganz momentan ein, obwohl die betreffenden Stoffe, z. B. das Kupferoxyd, wenn überhaupt, dann jedenfalls nur eine sehr geringe Lichtempfindlichkeit aufzeigt. Gerade für das *CuO* hat van Dijck[4]) ganz neulich gefunden, dass es bei der

[1]) A. Goldmann, Inaug.-Diss. Leipzig 1908, S. 38.
[2]) A. Goldmann, Inaug.-Diss. Leipzig 1908, S. 92.
[3]) Eigene Messungen.
[4]) Loc. cit.

Bestrahlung nur dann chemisch angegriffen wird, wenn die Elektrode durch einen Strom polarisiert wird, also unter Stromdurchgang, wogegen das Licht allein keine chemische Umwandlung hervorrufen kann[1]. Ganz dasselbe habe ich früher für das Zinkoxyd gefunden[2].

Aus alledem scheint mit Sicherheit hervorzugehen, dass der B.-E. nicht auf chemischen Umwandlungen beruht, sondern rein physikalischer Natur (Ionisierung und Adsorptionsverschiebung, wie oben angedeutet) ist. Die sehr oft beobachteten chemischen Umwandlungen der Becquerelelektroden ($AgCl$, $AgBr$, $CuCl$, $CuBr$) sind dann als störende Nebenerscheinungen aufzufassen, ganz wie es bei der optischen Sensibilisierung der Fall ist. Auch diese Erscheinung ist in seiner reinsten Form (z. B. Spaltung des Wasserstoffs durch erregte Hg-Atome, Spaltung des O_3 durch erregtes Cl_2) ein rein physikalisches Phänomen, das aber in den meisten Fällen durch chemische Nebenreaktionen überlagert wird, wodurch seine Deutung ungemein erschwert wird.

Ganz analog sollte man vielleicht beim Studium des B.-E. diejenigen sehr verwickelten Fälle vorläufig ausschliessen, wo photochemische Prozesse nicht zu vermeiden sind, z. B. $AgCl$, $AgBr$, $CuCl$, $CuBr$, Cu_2O. Elektroden mit reinem CuO, CuJ oder ZnO zeigen denn auch ein weit regelmässigeres Verhalten (bestimmtes Vorzeichen der Potentialänderung, ziemliche Konstanz der Empfindlichkeit) als die zuerst genannten Elektroden, deren Vorzeichen und Empfindlichkeit von der Darstellungsmethode, der Schichtdicke und der Wellenlänge in sehr verwickelter Weise abhängt.

Wenn sodann die chemische Theorie des B.-E. nicht stichhaltig erscheint, kommt man wieder auf die lichtelektrische Theorie von Goldmann zurück. Gegen diese Theorie hat van Dijck[3]) folgendes eingewendet. Das Potential V_{max}, das notwendig ist, um das Austreten der Elektronen eben zu verhindern, muss ganz wie bei dem Hallwachseffekt, der Gleichung $eV_{max} = h\nu - P$ gehorchen, wo P die Arbeit bedeutet, die das Elektron leisten muss, um aus der Schicht austreten zu können. Das Potential V_{max} sollte hiernach von der Wellenlänge stark abhängig sein, wogegen Dijck es zwischen 830 und 445 $\mu\mu$ ($\Delta V = 1{\cdot}3$ Volt) konstant gefunden hat, woraus er auf die Ungültigkeit der lichtelektrischen Theorie schliesst. Dabei muss man aber bedenken, dass der B.-E. durch Wechselwirkung zwischen der bestrahten Elektrode

---

[1]) Nichtsdestoweniger versucht van Dijck, eine photochemische Theorie für den B.-E. am CuO durchzuführen.

[2]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **21**, 141 (1922).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **120**, 282 (1926); **127**, 249 (1927).

und den adsorbierten Stoffen (Ionen oder Gase) zustande kommt. Der polarisierende Strom wirkt nun eben dadurch, dass er die wirksamen adsorbierten Stoffe von der Elektrode wegführt bzw. unwirksam macht. Beim Potential V_{max} ist diese Inaktivierung der Elektrode eben vollendet, und die — stetig vor sich gehende — lichtelektrische Wirkung deshalb ohne jeden Nutzeffekt, weshalb das V_{max} auch von der Wellenlänge unabhängig sein muss. Der hierauf gegründete Einwand gegen die lichtelektrische Theorie wird somit hinfällig.

Zusammenfassung.

1. Der Name „Becquereleffekt“ sollte für den eigentlichen photogalvanischen Elektrodeneffekt vorbehalten werden.

2. Die Stoffe, die als Becquerelelektroden wirksam sind, haben eine grosse Oberfläche und entsprechende Adsorptionsfähigkeit und werden durch Bestrahlung besser leitend.

3. Der B.-E. beruht auf einer primären Ionisierung und einer nachfolgenden Änderung des Adsorptionsgleichgewichts.

4. Die oftmals auftretenden chemischen Prozesse sind als sekundäre Nebenreaktionen aufzufassen.

Katalytische Erscheinungen bei der Auflösung des Aluminiums.

Von

M. Centnerszwer.

(Eingegangen am 15. 10. 27.)

Ähnlich dem Zink erweist sich auch das Aluminium in saurer Lösung als passiv: in $^1/_1$ norm. *HCl* löst sich reines Aluminium sehr langsam auf, noch langsamer in verdünnter Schwelsäure, in Salpetersäure gar nicht[1]. Auch in $^2/_1$ norm. und stärkerer Salzsäure findet am Anfang eine äusserst schwache Wasserstoffentwicklung statt. Erst nachdem die äusserste „passive" Schicht weggelöst worden ist, findet die Auflösung mit bequem messbarer Geschwindigkeit statt.

Nachdem im hiesigen Laboratorium der Einfluss der „Fremdmetalle" auf den Lösungsvorgang des Zinks untersucht worden ist[2], lag es nahe, den Kreis unserer diesbezüglichen Erfahrungen auch auf das Aluminium auszudehnen. Ist es doch bekannt, dass „chemisch reines" Aluminium als bedeutend widerstandsfähiger den Säuren gegenüber sich erweist, als solches Metall, welches fremde Beimengungen in grösserer Menge enthält[3].

1. Qualitative Versuche

wurden in kleinen rechteckigen Glasgefässen angestellt, in welchen die Bildung der Gasblasen mit der Lupe deutlich beobachtet werden konnte. Das Gefäss wurde mit verdünnter Säure gefüllt und in die Säure ein Aluminiumdraht getaucht, welcher mit dem zu untersuchenden „Kontaktstoff" in Berührung gebracht wurde.

Wird z. B. ein Stück Aluminiumdraht (welcher sich allein in $^1/_2$ norm. Salzsäure nicht merkbar löst) an einer Stelle mit einem

[1] M. Centnerszwer und W. Zablocki, Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 455 (1926).

[2] M. Centnerszwer und M. Straumanis, Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 415, 438 (1925); **128**, 369 (1927). M. Straumanis, Zeitschr. f. physik. Chemie **129**, 370 (1927).

[3] Dass Legierungen des *Al* mit *Cu* und *Cu—Ni* sich schneller auflösen als reines *Al* ist noch in letzter Zeit von N. Isgaryschew und W. Jordanski festgestellt: Korrosion und Metallschutz **3**, 54 (1927).

Platindraht in Berührung gebracht, so bemerkt man sofort eine starke Blasenbildung, und zwar sowohl am Platin wie auch am Aluminium. Trennt man nach einiger Zeit das Platin vom Aluminium, so beobachtet man, dass das Aluminium sich weiter unter sichtbarer Wasserstoffentwicklung in $^1/_2$ norm. Salzsäure aufzulösen fortfährt. Also wird das Aluminium durch Berührung mit Platin dauernd aktiviert.

Taucht man dieselbe Kombination Platin—Aluminium in $^1/_2$ norm. Schwefelsäure, so bedeckt sich das Platin auch in diesem Falle sofort mit Gasblasen, dagegen erscheint jetzt am Aluminium kein Wasserstoffgas, und der gesamte Auflösungsvorgang spielt sich jetzt bedeutend langsamer ab als in der Salzsäure.

In $^1/_{10}$ norm. Natronlauge fängt das Aluminium, auch für sich allein, sofort an, Wasserstoff zu entwickeln; aber durch Berührung mit Platin wird die chemische Reaktion bedeutend beschleunigt[1]).

Ähnlich wie Platin wirken auch viele anderen Metalle. Wir beschränken uns zunächst darauf, in der folgenden Tabelle 1 eine gedrängte Zusammenstellung der qualitativen Beobachtungen über die „Kontaktwirkung" verschiedener Stoffe auf den Auflösungsvorgang des Aluminiums mitzuteilen.

Im allgemeinen kann man sagen, dass diejenigen Metalle, welche die Auflösung des Zinks (infolge der Verminderung der Überspannung des Wasserstoffs) „katalytisch" beschleunigen, auch eine positive Wirkung auf den Lösungsvorgang des Aluminiums ausüben. Ein Unterschied zeigt sich jedoch darin, dass der Wasserstoff im letzteren Falle auch am Aluminium auftritt und das Aluminium durch den Lösungsvorgang selbst „aktiviert" wird.

2. Elektrische Versuche mit Aluminiumanoden.

Ähnliche (aber für den quantitativen Vergleich geeignetere) Resultate müssen wir erhalten, wenn wir galvanische Kombinationen vom Typus

Aluminium — Säure — Fremdmetall + Wasserstoff

untersuchen[2]). Für diesen Zweck wurden Aluminumbleche von 1 cm × 5 cm als Anoden verwendet, welchen ebenso grosse Kathoden

[1]) Vgl. A. Thiel, Zeitschr. f. Elektrochemie **33**, 381 (1927); auch Thiel beobachtete am *Al* in *HCl* einen negativen „Differenzeffekt", d. h. Beschleunigung der Auflösung durch anodische Polarisation.

[2]) Wie es schon A. Thiel in dem Fall $Al-{}^1/_1\,NaOH-Pt$ getan hat: Zeitschr. f. Elektrochemie **33**, 382 (1927).

Tabelle 1.

Kontaktstoff	Verhalten gegen Aluminium			
	in 1/2 norm. HCl	in 1/10 norm. HCl	in 2/1 norm. H_2SO_4	in 1/10 norm. $NaOH$
Pt	wirkt stark	wirkt stark	wirkt schwach	wirkt stark
Au	wirkt stark	wirkt stark	wirkt sehr schwach	wirkt stark
Hg	wirkt stark	wirkt stark	wirkt schwach	wirkt stark
Ni	wirkt stark	wirkt stark	wirkt nicht	wirkt stark
Fe	wirkt stark	wirkt schwach	wirkt nicht	
Sb	wirkt stark	wirkt stark	wirkt schwach	
Te	wirkt stark Bildung von H_2Te und kolloid. Te	wirkt schwach	wirkt nicht	
PbS	wirkt stark Bildung von H_2S	wirkt schwach	wirkt nicht	
Cr	wirkt stark wird selbst aktiv	wirkt schwach	wirkt sehr schwach	
Ag	wirkt schwach	wirkt sehr schwach	wirkt nicht	wirkt stark
Cu	wirkt schwach	wirkt sehr schwach	wirkt nicht	wirkt stark
Bi	wirkt schwach	wirkt sehr schwach	wirkt nicht	
Pb	wirkt schwach Gasblasen nur am Al	wirkt sehr schwach	wirkt nicht	wirkt schwach
Tl	wirkt schwach Gasblasen nur am Al	wirkt sehr schwach	wirkt nicht	
MnO_2	wirkt schwach Gasblasen nur am Al	wirkt sehr schwach	wirkt nicht	
C (Elektrodenkohle)	wirkt schwach Gasblasen nur am Al	wirkt schwach	wirkt nicht	
As	wirkt nicht	wirkt nicht	wirkt nicht	
Sn	wirkt nicht	wirkt nicht	wirkt nicht	
Cd	wirkt nicht	wirkt nicht	wirkt nicht	wirkt schwach
Se	wirkt nicht	wirkt nicht	wirkt nicht	
Zn	wirkt nicht löst sich selbst	wirkt nicht	wirkt nicht	
Mn	wirkt nicht löst sich selbst	wirkt nicht	wirkt nicht	
Mg	wirkt nicht löst sich selbst	wirkt nicht	wirkt nicht	

aus verschiedenen anderen Metallen in einer Entfernung von 1 cm gegenüberstanden. Als Elektrolyte wurden 1/2 norm. HCl und 1/2 norm. H_2SO_4 verwendet. Beide Elektroden wurden durch ein Milliampere-

meter von 1 Ω Widerstand kurzgeschlossen. Die Stromstärke wurde gemessen.

Taucht man die Kombination $Al-Pt$ in $^1/_2$ norm. Salzsäure ein, so beobachtet man, solange die Kette offen bleibt, keine Wasserstoffentwicklung: weder am Aluminium noch am Platin. Schliesst man den Strom, so tritt der Wasserstoff am Platin auf, aber gleichzeitig fängt auch das Aluminium immer stärker an, Wasserstoffblasen zu bilden. Unterbricht man nach einiger Zeit den Strom, so entwickelt sich der Wasserstoff am Aluminium mit unverminderter Stärke weiter. Das Aluminium ist also durch den Strom aktiv geworden. Lässt man es nach dem Versuch einige Zeit in destilliertem Wasser liegen, so wird es wieder passiv.

Die Stromstärke sinkt nach dem Stromschluss: anfangs rasch, dann immer langsamer, wie es aus der Tabelle 2 ersichtlich ist. Die Abnahme der Stromstärke lässt sich durch die logarithmische Formel

$$\log i = \log i_0 - kt$$

ausdrücken[1], in welcher t die Zeit und k eine Konstante bezeichnet.

Tabelle 2. Zeitliche Abnahme der Stromstärke der $Al-Pt$-Zelle in $^1/_2$ norm. HCl.

Zeit in Min.	Kathode: Pt blank		Kathode: Pt platiniert	
	Stromstärke in Milliamp.		Stromstärke in Milliamp.	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
0	21·0	21·3	135·9	143·9
5	19·8	20·0	126·2	129·4
10	19·0	18·8	115·8	116·4
15	17·8	17·7	105·0	104·7
20	16·7	16·7	94·8	94·2
25	16·0	15·7	85·0	84·7
30	14·7	14·8	76·0	76·2
35	13·8	13·9	$\log i = 2·25 - 0·0092\, t$	
40	13·1	13·1		
	$\log i = 1·46 - 0·00528\, t$			

Führt man denselben Versuch mit dem $Al-Pt$-Element in $^1/_2$ norm. Schwefelsäure aus, so gewinnt man ein anderes Bild. Die Stromstärke ist äusserst gering und fällt nach einiger Zeit bis zum Nullpunkt. Führt man beide Elektroden unmittelbar darauf wiederum in $^1/_2$ norm. Salzsäure zurück, so beobachtet man sofort dieselbe

[1] M. Centnerszwer und M. Straumanis, Zeitschr. f. physik. Chemie **128**, 369 (1927).

Stromstärke, wie zuvor im Versuch mit Salzsäure. Fügt man zur Schwefelsäure, nachdem die Stromstärke des $Al-Pt$-Paares darin gleich Null geworden war, einige Tropfen einer konzentrierten Natriumchloridlösung, so steigt die Stromstärke allmählich und nähert sich mit der Zeit demjenigen Werte, den dasselbe Element in verdünnter Salzsäure zeigt, nämlich 122 Milliamp.[1]).

Wir können die Resultate dieser Versuche folgendermassen ausdrücken: durch Schwefelsäure wird das Aluminium passiv; jedoch genügt die Gegenwart einer geringen Menge von Cl'-Ionen, um das Aluminium zu aktivieren[2]). In derselben Weise, aber bedeutend schwächer, wirkt die Gegenwart von Br'-Ionen.

Ähnlich verhält sich das Aluminium in Salzsäure und Schwefelsäure in leitender Verbindung mit anderen Metallen, wie es die Tabelle 3 zeigt.

Zieht man noch die Überspannung des Aluminiums in Betracht, welche nach Thiel und Hammerschmidt 0·296 Volt beträgt, so sieht

Tabelle 3. Verhalten des Aluminiums in Verbindung mit anderen Metallen in $^1/_2$ norm. HCl und in $^1/_2$ norm. H_2SO_4.

Kathode	Stromstärke in Milliamp.		Überspannung[3])
	in $^1/_2$ norm. HCl	in $^1/_2$ norm. H_2SO_4	
Pt platiniert	143	2	0
Pt blank	67	1	0·09[4])
Fe	50	0	0·175
Ni	28	0	0·138
Cu	11	0	0·19
Ag	5	0	0·097
Sn	0	0	0·401
Pb	0	0	0·402
Hg	0	0	0·570
Cu amalgamiert	0	0	—

[1]) Vgl. auch N. Isgaryschew und W. Jordansky, Korrosion und Metallschutz **3**, 54 (1927).

[2]) Herr Thiel führt in seiner interessanten Arbeit die Tatsache, dass sich Aluminium in verdünnter Überchlorsäure recht gut löst, gegen meine Auffassung ins Feld, nach welcher es sich beim Aluminium um eine Reaktion zwischen dem Metall und der nicht dissoziierten Säure handelt. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass die Überchlorsäure durch den „naszenten" Wasserstoff zur Salzsäure reduziert werden kann.

[3]) A. Thiel und E. Breuning, Zeitschr. f. anorg. Chemie **83**, 329 (1913); A. Thiel und W. Hammerschmidt, Zeitschr. f. anorg. Chemie **132**, 15 (1924).

[4]) Caspari, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 93 (1899).

man, dass von den untersuchten Metallen diejenigen sich in Salzsäure positiv betätigen, an denen die Überspannung des Wasserstoffs kleiner ist als am Aluminium, wenngleich ein quantitativer Zusammenhang zwischen Stromstärke und Überspannung nicht zu bestehen scheint, wie z. B. der Vergleich zwischen Silber und Eisen zeigt. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass zu diesen Versuchen blanke Metalle verwendet wurden, während Thiel und seine Mitarbeiter solche mit „aufgerauhter" Oberfläche verwendet haben.

3. Wirkung der Metallniederschläge auf die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums.

Taucht man ein Stück reines Aluminium in $^1/_1$ norm. Salzsäure ein, so findet eine äusserst langsame Einwirkung statt, und nur selten kann man einzelne Wasserstoffblasen von der Oberfläche des Metalls aufsteigen sehen. Fügt man aber zur Salzsäure einige Tropfen Kupferchloridlösung, so scheidet sich auf der Aluminiumoberfläche nach und nach der rote Kupferniederschlag ab, und Hand in Hand damit geht eine bedeutende Verstärkung der Auflösung des Aluminiums. Die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums steigt rasch an, erreicht nach einiger Zeit ein Maximum und fällt dann ebenso rasch wieder ab. Diese Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit findet in einem schnelleren Tempo statt, als das durch die Verminderung der Konzentration der Säure gerechtfertigt erscheint. Die nach der Formel von Boguski berechnete „Konstante" nimmt also schnell ab.

Als Beispiel führe ich in der Tabelle 4 die Resultate zweier Parallelversuche, welche in einer 0·001 norm. Lösung von $CuCl_2$ ohne Umrührung angestellt wurden.

Je grösser die Konzentration des Katalysators, je grösser also auch die Dicke des erzeugten Kupferniederschlags, um so grösser ist auch die erreichte maximale Geschwindigkeit der Auflösung, wie aus dem Vergleich der in der Tabelle 5 mitgeteilten Zahlen zu ersehen ist.

Die Gegenwart der Kupfers macht sich schon in einer Konzentration von 0·00001 Mol $CuCl_2$ im Liter bemerkbar. Diese Menge beträgt $\frac{63{\cdot}57 \cdot 2}{100000 \cdot 10 \cdot 4{\cdot}75} = 26{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$ g Cu pro Quadratzentimeter der Aluminiumoberfläche, was einer Schichtdicke von $\frac{26{\cdot}75}{8{\cdot}9} \cdot 10^{-6} = 3 \cdot 10^{-6}$ cm $=$ **30** $\mu\mu$ entspricht. Steigt die Dicke der Kupferschicht, so vergrössert sich auch die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums, wie aus der Tabelle 5 deutlich hervorgeht.

Tabelle 4[1]). **Lösungsgeschwindigkeit des umgeschmolzenen Aluminiums in $^1/_1$ norm.** *HCl* in **Gegenwart** von $CuCl_2$. Material: Aluminium „**in Barren**" mit Stahlmesser geschliffen. Die Lösung enthielt 0·001 Mol $CuCl_2$ im Liter $^1/_1$ norm. *HCl*. Temperatur = 25°. Volum der Lösung = 200 cm³. **Ohne Umrührung**.

Versuch 111. $D = 2·46$ cm. $F = 4·753$ cm³				Versuch 112. $D = 2·37$ cm. $F = 4·411$ cm³			
Zeit in Min.	Volum v_0 in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	Zeit in Min.	Volum v_0 in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
20	4	42	—	20	5	56	—
40	37	346	—	40	40	395	—
60	68	325	—	60	72	362	—
80	117	514	—	80	124	588	—
100	173	588	—	100	183	667	—
120	235	651	—	120	244	689	—
140	299	672	757	140	301	644	743
160	350	535	(695)	160	350	554	(697)
180	385	367	(609)	180	386	407	(625)
200	413	294	(547)	200	412	294	(560)
220	437	252	(500)	220	436	271	(514)
240	455	189	(456)	240	454	203	(472)
260	475	210	(428)	260	475	237	(447)
		$K_{max} = 757$				$K_{max} = 743$	

Der Niederschlag des Kupfers ballte sich zu Flocken zusammen.

Tabelle 5. **Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in $^1/_1$ norm.** *HCl* **in Gegenwart von** $CuCl_2$. Material: *Al* in Barren mit dem Stahlmesser geschliffen. Temperatur = 25°. Volum der Lösung = 200 cm³. Oberfläche des *Al* = 4·75 cm². **Ohne Umrührung**.

Zeit in Min.	Konzentration der $CuCl_2$-Lösung in Molen pro Liter $^1/_1$ norm. *HCl*				
	0	0·00001	0·0001	0·001	0·01
30	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3 =$ —	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3 =$ —	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3 = 46$	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3 = 194$	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3 = 704$
60	26	95	177	325	852
90	—	—	130	548	1070
120	72	95	135	651	1063
150	—	—	223	603	1056
180	59	53	302	367	1064
210	—	—	260	273	454
240	47	53	156	189	239
270	—	—	140	—	211
300	43	53	—	—	169
330	—	—	—	—	190
360	45	53	—	—	197
390	—	—	—	—	189
420	48	63	—	—	—

[1]) Die Bezeichnungen sind dieselben wie in der Arbeit „Über die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums", vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 458 (1926).

Ganz anders aber in der Schwefelsäure. Weder ein Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorwasserstoffsäure, noch ein Zusatz von Kupfersulfat zur verdünnten Schwefelsäure ist imstande, eine dauernde Auflösung des Aluminiums in der Säure zu bewirken, wiewohl die Aluminiumoberfläche mit einem Niederschlag des reduzierten Metalls überzogen wird. Insbesondere bewirkt das ausgeschiedene Platin am Anfang eine lebhafte Gasentwicklung, welche jedoch nach 1 bis 2 Stunden zum Stillstand kommt und sogar einer Volumverminderung Platz macht. Letztere wird dadurch hervorgerufen, dass der ausgeschiedene Wasserstoff unter dem katalytischen Einfluss des in der Lösung fein verteilten Platins sich mit dem im Versuchsgefäss vorhandenen Luftsauerstoff zu Wasser verbindet (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6. Lösungsgeschwindigkeit des gezogenen Aluminiums in $^1/_8$ norm. H_2SO_4 in Gegenwart von *Pt*. Die Aluminiumplatte war mit dem Stahlmesser auf der Drehbank bearbeitet worden. Die Lösung enthielt 0·001 g-Atom Platin (in Gestalt von H_2PtCl_6) im Liter $^1/_8$ norm. H_2SO_4. Temperatur = 25°. Volum der Lösung = 250 cm³. Umdrehungsgeschwindigkeit = 100 in der Minute.

Versuch 40a $D = 1·11$ cm. $F = 0·968$ cm²				Versuch 40b $D = 1·11$ cm. $F = 0·968$ cm²			
Zeit in Min.	Volum v_0 in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	Zeit in Min.	Volum v_0 in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
15	1·3	90	—	15	0·2	14	—
30	4·5	220	—	30	1·0	55	—
45	6·1	110	—	45	3·2	152	—
60	6·9	55	—	60	5·5	159	—
75	6·7	—	—	75	7·5	138	—
90	4·8	—	—	90	9·3	124	—
105	2·5	—	—	105	9·6	41	—
120	0·2	—	—	120	9·0	—	—
135	−1·5	—	—	135	8·3	—	—
				150	7·6	—	—

Die Aluminiumplatte bedeckt sich nach 5 Minuten mit einem schwarzen *Pt*-Niederschlag, aber die Hauptmenge des Platins scheidet sich in der Lösung ab, welche bald dunkle Farbe annimmt und undurchsichtig wird. Das ausgeschiedene Platin ballt sich dann zu Flocken zusammen, welche zum Teil auf den Boden des Gefässes fallen, zum Teil aber durch den Wasserstoff an die Oberfläche der Flüssigkeit getragen werden. Die Entwicklung des Wasserstoffs steigt anfangs, fällt jedoch bald und wird gleich Null. Die Wasserstoffblasen entwickeln sich dann noch auf der Oberfläche der Aluminiumplatte, verschwinden jedoch in der Flüssigkeit. Zum Schluss vermindert sich das Volumen des Gases, und das Wasser wird aus der Bürette in das Lösungsgefäss eingezogen (Versuch 40a).

Ähnliche Resultate erhielten wir mit $^2/_1$ norm. Schwefelsäure in Gegenwart von Kupfersulfat. Trotzdem die Oberfläche des Aluminiums mit Kupfer bedeckt war, ging der Auflösungsprozess gar nicht vonstatten, jedenfalls nicht rascher als in Abwesenheit von Kupfer[1]. Zur Veranschaulichung des Tatbestandes führe ich in den Tabellen 7 und 8 einige Auszüge aus den Versuchsprotokollen an.

Tabelle 7. Lösungsgeschwindigkeit des umgeschmolzenen Aluminiums in $^2/_1$ norm. H_2SO_4 in Gegenwart von $CuSO_4$. Material: Aluminium „in Barren" mit Stahlmesser geschliffen. Die Lösung enthielt 0·001 Mol $CuSO_4$ im Liter $^2/_1$ norm. H_2SO_4. Temperatur = 25°. Volum der Lösung = 200 cm³. Ohne Umrührung.

Versuch 105 $D = 2{\cdot}46$ cm. $F = 4{\cdot}753$ cm²				Versuch 106 $D = 2{\cdot}37$ cm. $F = 4{\cdot}411$ cm²			
Zeit in Min.	Volum v_0 in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	Zeit in Min.	Volum v_0 in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
60	0·1	0·3	—	60	0·1	0·4	—
120	0·1	0·0	—	120	0·2	0·4	—
240	0·2	0·2	—	240	0·4	0·3	—
300	0·4	0·4	—	300	0·7	1·0	—
1395	0·9	0·1	—	1395	2·7	0·4	—

Die Aluminiumplatte war nach dem Versuch mit einer dünnen Kupferschicht bedeckt, ähnlich einem elektrolytischen Kupferniederschlag. Trotzdem fand praktisch keine Auflösung des Aluminiums in der Schwefelsäure statt. Die Lösung gab nach dem Versuch mit NH_3 eine deutliche Blaufärbung: also war das Kupfer durch Aluminium aus der Lösung nicht vollständig gefällt.

Tabelle 8. Lösungsgeschwindigkeit des umgeschmolzenen Aluminiums in $^2/_1$ norm. H_2SO_4 in Gegenwart von $CuSO_4$. Material: Aluminium „in Barren", mit dem Stahlmesser geschliffen. Die Lösung enthielt 0·01 Mol $CuSO_4$ im Liter $^2/_1$ norm. H_2SO_4. Temperatur = 25°. Volum der Lösung = 200 cm³. Ohne Umrührung.

Versuch 142 $D = 2{\cdot}41$ cm. $F = 4{\cdot}562$ cm²				Versuch 143 $D = 2{\cdot}42$ cm. $F = 4{\cdot}600$ cm²			
Zeit in Min.	Volum v_0 in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	Zeit in Min.	Volum v_0 in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
120	0·4	0·7	—	120	0·5	0·9	—
300	1·0	0·7	—	300	1·2	0·8	—
420	1·3	0·5	—	420	1·6	0·7	—
1440	0·4	—	—	1440	0·2	—	—

Nach dem Versuch waren die Aluminiumplatten mit einer Kupferschicht bedeckt.

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 474 (1927).

Wir schliessen daraus, dass die Aktivität des Aluminiums in Schwefelsäure so gering ist, dass sogar eine Erniedrigung der Überspannung des Wasserstoffs auf 0 Volt die Reaktion nicht bewirken kann.

4. Auflösung amalgamierter Aluminiumplatten.

Ein besonderes Interesse beansprucht das Quecksilber, dessen Einfluss auf das Verhalten des Aluminiums recht auffallend ist.

Dass amalgamiertes Aluminium sich in Säuren rascher auflöst als reines Metall, dass es sogar Wasser zersetzt und an der Luft einer schnellen Oxydation unterliegt, ist schon lange bekannt. Aber quantitative Untersuchungen dieses Verhaltens fehlten bisher. Das veranlasste mich einige Versuche mit amalgamierten Platten anzustellen. Die blank polierten Aluminiumplatten wurden für diesen Zweck zunächst 5 Minuten in konzentrierter Salzsäure geätzt, dann mit Filtrierpapier oberflächlich getrocknet und auf 15 Minuten in reines Quecksilber getaucht. Damit die Amalgamation gleichmässig stattfindet, wurden die Platten während des Eintauchens in Quecksilber langsam gerührt. Die auf diese Art amalgamierten Platten wurden unmittelbar darauf in Säure von 25° getaucht und auf ihre Lösungsgeschwindigkeit untersucht. Nachstehend folgen die Ergebnisse zweier Parallelversuche in $^1/_1$ norm. Salzsäure (Tabelle 9).

Tabelle 9. Lösungsgeschwindigkeit des amalgamierten Aluminiums in $^1/_1$ norm. *HCl*. Material: Aluminium „in Stangen“. Temperatur = 25°. Volum der Lösung = 250 cm³. Umdrehungszahl = 100 in der Minute.

Versuch 41a $D = 1{\cdot}11$ cm. $F = 0{\cdot}968$ cm²				Versuch 41b $D = 1{\cdot}11$ cm. $F = 0{\cdot}968$ cm²			
Zeit in Min.	Volum v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3$	K	Zeit in Min.	Volum v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3$	K
15	9·9	684	—	15	3·9	220	—
30	17·2	501	—	30	9·9	464	—
45	25·9	599	—	45	19·9	690	—
60	36·5	733	—	60	31·5	794	—
75	47·2	733	—	75	44·5	898	—
90	59·6	855	—	90	58·5	965	—
105	73·0	928	—	105	74·9	1009	—
120	88·1	1039	—	120	89·1	978	1009
135	103·5	1063	—	135	99·4	831	933
150	118·4	1027	1084	150	119·4	1381	1059
165	133·6	1045	1087	165	134·1	1015	1059
180	148·8	1051	1091	180	154·2	1332	1140
195	164·1	1002	1097	195	169·2	1021	1133
210	179·1	1027	1097				
			$K = 1091$				$K = 1055$

Nach dem Versuch war die Oberfläche mit rotbraunem Niederschlag bedeckt. Darunter war die glänzende weisse Amalgamschicht sichtbar. Der freien Luft ausgesetzt, oxydieren die von der Säure angegriffenen Platten viel langsamer als frisch amalgamierte Aluminiumplatten.

Amalgamiertes Aluminium löst sich in $^1/_1$ norm. Salzsäure mit einer 25 mal grösseren Geschwindigkeit auf als nicht amalgamiertes Metall. Der allgemeine Gang der Reaktion ist aber derselbe. Insbesondere beobachten wir auch an amalgamierten Platten eine Induktionsperiode von 2 Stunden. Wir haben weiter bestätigen können, dass amalgamiertes Aluminium auch von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure angegriffen wird, wenngleich bedeutend langsamer als von Salzsäure. Auch reines Wasser wird bekanntlich von amalgamiertem Aluminium zersetzt. Wir fanden die maximale Geschwindigkeit der Wasserstoffausscheidung gleich 0·12 cm^3 pro Quadratzentimeter Metalloberfläche in der Minute. Mit der Zeit bedeckt sich jedoch die Platte mit einer grauen Schicht des Aluminiumhydroxyds, und die Lösungsgeschwindigkeit nimmt dann bedeutend ab.

Dass die beschleunigende Wirkung des Quecksilbers auf die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums der Ausbildung des „Lokalelements" zugeschrieben werden könnte, darf als ausgeschlossen gelten, nachdem der Versuch ergeben hat, dass die Zelle: $Al—HCl—Hg$ stromlos bleibt.

Gewöhnlich pflegt man die Reaktionsunfähigkeit des Aluminiums durch die Annahme einer „oxydischen Schutzschicht" zu erklären, mit welchem dieses Metall überzogen wird, wenn es mit Luft, Wasser und auch einigen Säuren (H_2SO_4, HNO_3) in Berührung gebracht wird. Ist aber das Aluminium amalgamiert, so haftet diese Schicht am Aluminiumamalgam nicht und der chemischen Einwirkung bleibt das Tor offen. Im Gegensatz zu dieser Theorie nimmt Smits an, dass das Aluminium in zwei „allotropen" Modifikationen vorkommen kann, welche sich im „inneren Gleichgewicht" befinden[1]). Im Quecksilber sieht der Verfasser einen Katalysator für die Einstellung des inneren Gleichgewichts.

Zusammenfassung.

Metalle, welche die Überspannung des Wasserstoffs erniedrigen, beschleunigen in Berührung mit Aluminium die Auflösung desselben in Salzsäure. Indem hierbei die „passive Oberflächenschicht" des

[1]) A. Smits und H. Gerding, Zeitschr. f. Elektrochemie 31, 304 (1925).

Aluminiums weggelöst wird, wird letzteres „aktiviert". Eben in derselben Weise wirken die genannten Metalle, wenn sie mit Aluminium zu galvanischen Kombinationen verbunden werden. In Schwefelsäure aber ist das Aluminium so stark „passiv", dass es nicht einmal durch Platin aktiviert werden kann. Führt man jedoch der Schwefelsäure Cl'-Ionen, wenn auch nur in geringer Menge, zu, so wird das Metall allmählich aktiviert. Die Wirkung des Quecksilbers unterscheidet sich prinzipiell von der Wirkung anderer Metalle.

Herrn stud. chem. Ed. Masur spreche ich für die Mitarbeit meinen besten Dank aus.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

Über heterochrome Photometrie an Körperfarben.

Von

Karl Schaum.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 10. 27.)

Während die Farb- und Färbetechnik nach der chemisch-präparativen und kolloidchemischen Seite hin seit langem ein gründliches Studium erfahren hat, ist die physikalische sowie die physiologisch-psychologische Seite erst in neuerer Zeit von den durch die Klassiker der Farbenlehre geschaffenen Fundamenten aus eingehender bearbeitet worden. Von der Erkenntnis ausgehend, dass die Farbenindustrie nur sehr oberflächliche Charakteristika für die Farbe ihrer Produkte verwendete, hat W. Ostwald[1]) ein System zur Kennzeichnung von Körperfarben ausgearbeitet, das durch die Angaben von drei auf einfachem Wege feststellbaren Zahlenwerten, betreffend den Farbton, den Weiss- und den Schwarzgehalt, eine anschauliche und für die Praxis genügend genaue Klassifizierung von Pigmenten, Ausfärbungen u. a. gestattet. Ostwalds Studien haben, wie so manches Mal, auch in diesem Falle die Anregung nicht nur zu einer lebhaften und fruchtbaren Diskussion, sondern auch zu wertvollen Experimentalarbeiten gegeben, dabei sind u. a. die quantitativen Methoden zur spektralen Charakterisierung von Körperfarben[2]) wesentlich gefördert worden, und ferner ist das viel besprochene Problem der heterochromen Photometrie[3]) erneut als Gegenstand eindringender Untersuchungen in den Vordergrund des Interesses getreten. Mit beiden Problemen, der Ermittlung des spektralen Remissionsvermögens und der heterochromen Lichtmessung, habe ich mich seit längerer Zeit beschäftigt; in nachstehendem möchte ich einige orientierende Versuche beschreiben.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 129 (1916); Physik. Zeitschr. **17**, 322, 352 (1916); Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 398 (1922). Die Farbenlehre Bd. I bis V u. a.

[2]) Siehe besonders K. W. F. Kohlrausch, Physik. Zeitschr. **21**, 396, 423, 473 (1920).

[3]) Siehe dazu den Bericht von E. Brodhun in den Erg. d. exakten Naturwiss. **6**, 246 (1927).

Auf die Bedeutung heterochromer Messungen für die Beleuchtungstechnik und die Verfahren zur Minderung der überaus grossen Schwierigkeiten (durch die Stufenmethode u. a.) gehe ich nicht ein; es soll nur das allgemeine Problem betrachtet werden, dem ja auch auf rein wissenschaftlichem Gebiet eine erhebliche Bedeutung zukommt, z. B. bei der Aufgabe, für ein farbiges Licht seine drei kennzeichnenden Grössen: Farbton, Reinheit, Helligkeit, anzugeben, vor allem bei der Verfolgung der grundsätzlichen, in neuerer Zeit von E. Schrödinger[1]) eingehend erörterten Frage, ob man überhaupt für Lichter verschiedener Reizart angeben kann, dass sie gleich hell sind.

Vor längerer Zeit hatte ich die Absicht, einer Hypothese nachzugehen, welche ich zur Deutung des Purkinjeschen Phänomens aufgestellt hatte[2]): Stellt man die spektralen Empfindlichkeitskurven für die Stäbchen und für die Zapfen bei verschiedenen Helligkeitsstufen auf, so wird die Summation der Ordinaten die Empfindlichkeitskurve des gesamten Sehapparats liefern; wachsen mit zunehmender Helligkeit die Ordinaten für die Zapfenkurve schneller als für die Stäbchenkurve, so ergibt sich ohne weiteres die Deutung des Purkinjephänomens. Es war nötig, eine Vorrichtung zu schaffen, welche die Photometrie einmal ausschliesslich für die Zapfen — etwa nach dem Brückeschen Verfahren mit dem umgekehrten Opernglas —, das andere Mal für die Stäbchen — sehr niedrige Helligkeitsstufen, extrafoveale Betrachtung — durchzuführen gestattete. Sodann musste das Photometerfeld so beschaffen sein, dass sukzessive Induktionswirkungen, Einflüsse der Einstellungsunsicherheit usw. möglichst ausgeschaltet wurden. Zu diesem Zweck konstruierte ich eine Vorrichtung[3]), bei welcher das Vergleichsfeld gleichzeitig eine Einstellung auf „Ununterscheidbarkeit“ und auf „Ebenunterscheidbarkeit“ gestattet, und bei welcher im Gegensatz zu älteren ähnlichen Vorrichtungen alle photometrischen Teilfelder von gleicher Gestalt und Grösse sind. Das Photometer sollte nicht nur zur Vergleichung von Lichtern, sondern auch zur Photometrie von Körperfarben verwendbar sein. Wenn auch bei der Ostwaldschen Methode die Schwierigkeiten heterochromer Messung fast ganz fortfallen, ist es doch häufig wünschenswert, direkt die Helligkeit einer farbigen Fläche unter Vergleichung mit einer weissen Fläche von veränderlicher Beleuchtungsstärke oder mit einer Grauskala zu ermitteln, eventuell auch die Helligkeiten verschieden farbiger Schichten miteinander zu

[1]) Ann. d. Physik 63, 397 (1920).
[2]) Zeitschr. f. wiss. Phot. 3, 272 (1905).
[3]) Helios 17, 509 (1911).

vergleichen. Derartige Messungen sind z. B. erwünscht im Hinblick auf die Frage nach den „schönen“ und den „hässlichen“ Farben, nach den „harmonischen“ Farbenzusammenstellungen u. a., besonders auch zur Aufklärung des eigentümlichen „leuchtenden“ oder „brennenden“ Charakters, welchen gewisse farbige Schichten zeigen, und auf deren Eigenart schon Helmholtz[1]) hinwies: Es ist sehr bemerkenswert, dass derartige Schichten oft bei recht geringer Flächenhelligkeit eine grosse „Farbenglut“ aufweisen (man darf diesen von Arnt Kohlrausch[2]) für Lichter verwendeten Ausdruck wohl ohne Bedenken auf Körperfarben übertragen); das ist z. B. der Fall bei vielen roten und violetten Blütenblättern (Pelargonien, Cinerarien u. a.), bei zahlreichen Ausfärbungen (Crocein *G*) auf Wolle usw. Von R. Luther[3]) ist die Vermutung ausgesprochen worden, dass Stoffe mit steilem Verlauf des Absorptionsstreifens, also mit geringer Dämpfung des resonierenden Systems, im sichtbaren Spektrum besonders leuchtende Farben zeigen. Dabei ist natürlich die Lage des Absorptionsstreifens von grossem Einfluss. Nach W. Ostwalds Anschauung wird der beste Ausgleich zwischen Sättigung und Helligkeit erzielt, wenn der Körper alle Wellenlängen zwischen zwei Komplementärfarben vollständig remittiert, die übrigen völlig absorbiert. Der stark gesättigte Charakter einer Farbe wird, wie bereits Helmholtz betonte, dadurch bedingt, dass vorwiegend nur eine der drei Grundempfindungen im Sinne der Young-Helmholtzschen Theorie erregt wird, das ist, wie die spektralen Grundempfindungskurven nach A. König und C. Dieterici[4]) erkennen lassen, in erster Linie der Fall, wenn das Remissionsband oberhalb etwa λ 630 oder unterhalb etwa λ 470 $m\mu$ liegt. Nach dem Gesagten wird die Farbenglut um so stärker sein, je höher die Ordinaten in dem möglichst breiten, möglichst steil abfallenden, (fast) nur einem Grundempfindungsgebiet angehörenden Remissionsband, und je niedriger sie in allen übrigen Spektralgebieten sind. In Gemeinschaft mit Herrn A. Hahn[5]) habe ich diese Vorstellungen an einer grösseren Reihe von Pigmenten, Ausfärbungen und natürlichen farbigen Objekten geprüft, indem wir die spektralen Remissionskurven mit Hilfe des König-Martensschen

---

[1]) Physiologische Optik, II. Aufl., S. 347, 1896.

[2]) Pflügers Archiv f. d. ges. Physiol. **200**, 210 (1923); Licht und Lampe 1923, S. 555.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 452 (1908).

[4]) Siehe z. B. in Müller-Pouillets Lehrb. d. Phys., 11. Aufl., Bd. II, S. 489 (1926); K. Schaum, Photochemie und Photographie, Bd. I, S. 91, 1903; Bredigs Handbuch, Bd. IX.

[5]) Giessener Dissertation 1924.

Spektralphotometers ermittelten. Das methodische und experimentelle Material soll an anderer Stelle ausführlicher mitgeteilt werden. Hier genügt die Zusammenstellung einiger „typischer Farbkurven" $\log R_\lambda = f(\lambda)$ [in der Bezeichnung von F. **Weigert**[1])] in Fig. 1.

Fig. 1.

1 Blütenblätter einer Pelargonie. *2* Crocein *G* auf Wolle. *3* Zinnober feucht. *4* Orange auf Wolle. *5* Chromgelb feucht. *6* Scheeles Grün feucht. *7* Brillantwalkblau F. F. R extra auf Wolle. *8* Ultramarin feucht.

Die Schichten mit grösster Farbglut sind für Rot: Blütenblätter einer Pelargonie (*1*). Crocein *G* auf Wolle (*2*); für Blau: Ultramarin feucht (*8*); das sind tatsächlich diejenigen Objekte, für welche, wie die Fig. 1 erkennen lässt, die Remissionskurven den oben an leuchtende Farbtöne gestellten Forderungen am meisten entsprechen.

---

[1]) Siehe F. **Weigert**, Optische Methoden der Chemie 1927, S. 181.

Bei der Beurteilung des Charakters von Körperfarben muss ein etwaiger Einfluss von Strukturbesonderheiten beachtet werden. F. und S. Exner[1]) wiesen auf die grosse Bedeutung des „Tapetum" für die Leuchtkraft von Blütenfarben hin: Der Begriff „Tapetum" wird von den genannten Forschern dabei in histologischem Sinne verwendet, indem sie damit eine unter den gefärbten Epithelzellen liegende reflektierende Schicht von Stärkekörnern oder anderes bezeichnen, welche etwa wie die Folie unter gefassten Edelsteinen wirkt. Auch die Bedeutung mehrfacher äusserer und innerer Reflexionen an den gefärbten Teilchen auf die Farbsättigung wird eingehend diskutiert. Es erscheint mir nicht ausgeschlossen, dass noch andere spezifische Wirkungen der Oberflächenbeschaffenheit den Charakter von Körperfarben ebenso beeinflussen wie den des „Glanzes"; weisse Oberflächen verschiedenartiger Struktur erscheinen ja dem Auge infolge der Eigenart ihrer Reflexion sowohl in weissem wie in farbigem Licht recht verschieden, brennender Charakter an Farben scheint besonders bei matter, sammetartiger Oberfläche aufzutreten. Es sei darauf hingewiesen, dass sogar der Eindruck schwarzer Schichten in hohem Grade von der Oberflächenstruktur abhängig ist (vgl. z. B. das Schwarz bei dem Mertensdruck auf verschiedenen Substraten). Farbige Lichter, d. h. farbige Reize ohne Mitwirkung von Oberflächenphänomenen, haben — wenigstens für mein Empfinden — nie den brennenden Charakter wie gewisse Pigmentschichten. Es mag sein, dass bei den fraglichen Erscheinungen auch „stereoskopische" Effekte in gewissem Grade mitwirken (vgl. den „stereoskopischen" Glanz).

Auf die ziemlich verwickelte Wirkung der Nachbarschaft bzw. Umgebung farbiger Flächen kann nicht näher eingegangen werden[2]); nur auf eine Bemerkung von E. Schrödinger[3]) möchte ich hinweisen, der auf die hohe Leuchtkraft nebeneinander gesetzter kleiner Pigmentfleckchen bei der Maltechnik G. Segantinis aufmerksam macht. Die genauere physikalische und psychologische Erforschung des Struktureinflusses der Färbereisubstrate und verwandter, die angedeuteten Umstände betreffender Fragen dürfte auch in technischer Hinsicht wertvolle Aufklärung bringen.

Wir haben versucht, die Helligkeiten der von uns spektralphotometrisch durchgemessenen Schichten unter Heranziehung der spektralen

[1]) Sitzungsber. d. Wiener Akad. Math.-nat. Kl., Abt. I, **119**, 191 (1910).

[2]) Siehe dazu H. v. Helmholtz, Optisches über Malerei (in „Vorträgen und Reden").

[3]) In Müller-Pouillets Lehrb. d. Phys., 11. Aufl., Bd. II, S. 483 (1926).

Empfindlichkeitsfaktoren zu ermitteln und mit den direkt nach den unten zu beschreibenden Verfahren gefundenen Helligkeitswerten zu vergleichen. Die Übereinstimmung war wenig befriedigend, was wohl in erster Linie auf der geringen Genauigkeit der Remissionsmessungen in den lichtschwachen Spektralgebieten beruht. Ganz abgesehen von dieser Unsicherheit, die sich wohl durch genügende Beleuchtungsstärke des spektralphotometrisch zu untersuchenden Objekts vermeiden lässt[1], scheint der Zeitaufwand für derartige Helligkeitsbestimmungen im allgemeinen zu gross, so dass den im nachstehenden beschriebenen Verfahren vielleicht auch in praktischer Hinsicht eine gewisse Bedeutung zukommt.

Das Bankphotometer.

Zur Vergleichung verschiedenfarbiger Lichter habe ich mit Herrn O. Groskurth[2]) in bekannter Anordnung einen von mir modifizierten Lummer-Brodhun-Würfel verwendet, dessen Hypothenusen- (Kon-

a Fig. 2. b

takt-) Fläche mit 100 schachbrettartig angeordneten, teils durchlässigen, teils total reflektierenden Rechtecken versehen wurde, so dass im Gesichtsfeld von verschiedenen Lichtern beleuchtete Quadrate in schachbrettartiger Verteilung erscheinen (siehe die vereinfachte Fig. 2a). Vor das untere Drittel der einen sowie vor das obere Drittel der anderen Kathetenfläche wurden Glasstreifen gebracht, deren Neigung gegen die Kathetenflächen variiert werden kann. Da diese Plättchen einen Teil des Lichts durch Reflexion beseitigen, und die Menge des reflektierenden Lichts von ihrer Neigung zum Strahlengang abhängig ist, gestattet die

---

[1]) Vgl. die Messungen von K. W. F. Kohlrausch, Note 2 S. 226.

[2]) Marburger Dissertation 1910; siehe auch Note 3 S. 226.

Vorrichtung, die beiden zu vergleichenden Lichtbündel innerhalb weiter Grenzen zu schwächen. Unter Umständen kann es vorteilhaft sein, auch vor die Mittelpartien der Kathetenflächen beiderseits unbewegliche, anliegende Glasplättchen zu setzen, weil dann die schon ziemlich beträchtliche Lichtschwächung bei senkrechter Incidenz auf die beweglichen Blättchen ausgeglichen wird.

Fig. 3. B: mit Bankphotometer gemessen.
S_1: mit Spaltphotometer bei Lampenabstand 44 cm
S_2: „ „ „ „ 110 cm } Sp. W. 26·8 mm gem.
L: mit Grauleiter geschätzt.

Bei der photometrischen Einstellung hat man also folgende Verhältnisse, wenn z. B. ein rotes und ein grünes Licht verglichen werden sollen (vgl. Fig. 2a).

Oberes Feld: Rot > Grün.
Mittleres Feld: Rot = Grün.
Unteres Feld: Rot < Grün.

Diese gleichzeitige Einstellung auf „Ununterscheidbarkeit“ (Gleichheit) und „Ebenunterscheidbarkeit“ (Kontrast) gibt dem einzelnen

Beobachter eine verhältnismässig grosse Sicherheit, wie wir an verschiedenen, von zahlreichen Studierenden u. a. durchgeführten Messungsreihen feststellen konnten. Der mittlere Fehler bei zehn Einstellungen blieb meist erheblich unter 1%; nur bei starken Farbenkontrasten stiegen die mittleren Fehler auf höhere Werte, z. B. bei Rot gegen Grün bis auf 1·3%, bei Rot gegen Blau bis auf 1·5%, bei Grün gegen Blau bis auf 2·2%. Um diese Vorrichtung zur Helligkeitsmessung an

Fig. 4. *B*: mit Bankphotometer gemessen.

S_1: mit Spaltphotometer bei Sp. W. 26·8 mm } Lampenabstand 44 cm gem.
S_2 u. S_2': „ „ „ „ 13·5 mm }

L: mit Grauleiter geschätzt.

Körperfarben zu verwenden, wurde sie in bekannter Weise auf einer optischen Bank beweglich montiert; die zu vergleichenden Flächen waren an Stelle der Gipsschichten im Photometerkopf angebracht und empfingen ihre Beleuchtung durch Vermittlung zweier Spiegel von der nämlichen Lichtquelle, welche sich über der Mitte der optischen Bank befand und in geeigneter Weise abgeblendet war. Als Lichtquelle diente eine 350kerzige Metallfadenlampe, welche 83 cm Abstand von den beiden Spiegeln hatte. Mit dieser Vorrichtung ermittelte ich mit Herrn A. Hahn die Helligkeit der farbigen Blättchen *na* aus dem Ostwald-

schen Farbenkreis, indem wir sie gegen ein Grau von bekannter Albedo photometrierten. Zunächst stellten wir für acht Graublättchen die Albedowerte fest, und zwar mittels der **Ostwaldschen** Grauleiter und mit Hilfe unseres Photometers; dabei wurden die Graublättchen V bis VIII zunächst gegen das Graublättchen IV photometriert. Die erhaltenen Werte auf MgO-Weiss = 100 bezogen, sind in Fig. 3 Kurve L und B eingetragen. Für die acht farbigen Blättchen *na* erhielten wir mit dem Bankphotometer die in Fig. 4 Kurve B eingetragenen Werte; dabei wurden photometriert die Blättchen

	Rot	Kress	Gelb	Laubgrün
gegen	Grau III	Weiss	Weiss	Grau III
	Seegrün	Eisblau	Ublau	Veil
gegen	Grau IV	Grau IV	Grau VI	Grau IV

Zum Vergleich sind in Fig. 4 auch die mit Hilfe der Grauleiter geschätzten Helligkeitswerte der farbigen Blättchen *na* eingetragen (Kurve L).

Das Spaltphotometer.

Das bei dem Bankphotometer notwendige, unter Heranziehung der Graublättchen durchgeführte „Stufenverfahren“ lässt sich bei Verwendung eines **Ostwaldschen** Spaltphotometers[1]) vermeiden, da durch Verengung des einen Spaltes jede beliebige Helligkeitsstufe des Vergleichsweiss erreicht werden kann. Um auch hier das Prinzip gleichzeitiger Einstellung auf „Ununterscheidbarkeit“ und auf „Ebenunterscheidbarkeit“ anwenden zu können, stellte ich folgende Vorrichtung her: Sechs gleiche **Fresnelsche** Parallelepipede[2]) wurden in der Weise angeordnet, dass die sechs Basisflächen ein Rechteck bilden, dessen drei links gelegene Teile von dem Vergleichsweiss Licht empfangen, während die rechts gelegenen drei Teile dem Auge die Körperfarbe zuführen (siehe Fig. 2b). Durch bewegliche, zwischen Schicht und Photometerkopf angebrachte Glasblättchen vor dem vorderen Epiped links und vor dem hinteren Epiped rechts konnte auch hier das auf S. 232 angegebene Einstellungsschema realisiert werden (vgl. Fig. 2b).

[1]) Näher beschrieben z. B. bei L. **Bloch**, Die Naturw. **3**, 333 (1915). Dieser vielseitige Apparat ist u. a. auch zum Vergleich der Wirkung der verschiedenen Körperfarben bei Beleuchtung mit verschiedenartigen Lampen sehr geeignet, besonders wenn die beiden Spaltrohre in einer Ebene gegeneinander angeordnet werden.

[2]) Die Epipede wurden uns von der Firma E. **Leitz**-Wetzlar in liebenswürdiger Weise hergestellt und kostenlos überlassen.

Oberes Feld: Weiss > Farbig.
Mittleres Feld: Weiss = Farbig.
Unteres Feld: Weiss < Farbig.

Die Beleuchtung der beiden Spalte erfolgte mit Hilfe einer 350-kerzigen Metallfadenlampe unter Einschaltung einer Mattscheibe vor beiden Spalten.

Mit Hilfe dieser Vorrichtung bestimmten wir zunächst die Albedo der Graublättchen (Fig. 3, Kurve S_1 und S_2). Sodann ermittelten wir die Helligkeiten der acht farbigen Blättchen *na* gegen *MgO*-Weiss. In Fig. 4 gibt Kurve S_1 die bei einer unveränderlichen Spaltweite von 26·8 mm auf der Farbblättchenseite erhaltenen Werte wieder, während die beiden fast zusammenfallenden Kurven S_2 und S_2' die bei fester Spaltweite von 13·5 mm erhaltenen Zahlen darstellen. Diese sollen, da der für Fig. 3 gewählte Massstab ihre genaue Wiedergabe nicht gestattet, hier mitgeteilt werden:

	Rot	Kress	Gelb	Laubgrün	Seegrün	Eisblau	Ublau	Veil
S_2:	22·8	51·9	59·1	26·9	17·5	13·3	9·1	8·3
S_2':	26·6	51·8	59·3	26·9	17·6	13·6	9·2	8·2

Erörterung der Ergebnisse.

Bei allen Messungen wurde darauf geachtet, dass durch genügende Beleuchtungsstärke, eventuell durch geeignete Grösse und Lage der Bilder auf der Netzhaut eine Mitwirkung des Purkinjephänomens nach Möglichkeit ausgeschlossen war und die mit Bank- bzw. Spaltphotometer durchgeführten Messungen bei vergleichbaren Helligkeitsstufen erfolgten. Der mittlere Fehler des aus 15 mit dem Spaltphotometer bei 44 cm Lampenabstand durchgeführten Einzelbeobachtungen gebildeten Mittelwertes blieb bei den Graublättchen unter 0·5%, bei den farbigen Blättchen unter 0·75%. Diesem günstigen Ergebnis gegenüber müssen die erheblichen Abweichungen zwischen den einzelnen Versuchsreihen auffällig erscheinen; sie sind offenbar auf verschiedene „Stimmung“ des Sehapparates zurückzuführen, welche das Urteil sowohl über „Ununterscheidbarkeit“ wie über den Sinn der „Ebenunterscheidbarkeit“ beeinflusst. Die Tatsache, dass die beiden unter genau gleichen Bedingungen durchgeführten Messungsreihen S_2 und S_2' (abgesehen von dem Rotwert) fast völlige Übereinstimmung zeigen, lässt hoffen, dass der nämliche Beobachter es zu genügender Genauigkeit bei heterochromer Vergleichung bringen kann. Für zuverlässige „Stimmung“ des

Sehapparates muss durch geeignete Erholung und Adaptation Sorge getragen werden. Es wird zweckmässig sein, unsere photometrischen Vorrichtungen noch zu vervollkommnen, einmal durch die schon oben erwähnten festen Kompensationsscheibchen, sodann dadurch, dass man jedes der beiden schwächenden Plättchen für sich beweglich macht. Wenn sich für den einzelnen Beobachter ein ausreichender Grad von Reproduzierbarkeit heterochromer Messungen erreichen lässt, ist schon viel gewonnen, da die Klärung mancher an derartige Vergleichungen gebundener Probleme von individuellen Beobachterunterschieden unabhängig ist.

Giessen, Physikalisch-chemisches Institut.
Oktober 1927.

Die thermische Dissoziation des Mangandioxydes[1].

Von

C. Drucker und R. Hüttner.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 27.)

Die Vorgänge, welche bei der Entladung eines Leclanché-Elementes an der Anode erfolgen, sind noch sehr wenig aufgeklärt. Denn die Reduktion des als Depolarisator wirkenden Mangandioxydes ist in komplizierter Weise verknüpft mit der Bildung von Verbindungen aus dem Dioxyd, seinem Reduktionsprodukte und den weiterhin als Komponenten anwesenden Stoffen, besonders Zinksalz und Ammoniak. Bevor man an diese jedenfalls höchst verwickelten Erscheinungen herantreten kann, muss zunächst der Reduktionsvorgang des Mangandioxydes für sich untersucht werden. Die folgende Studie dient deshalb dem Zwecke der Feststellung, was aus Mangandioxyd überhaupt entstehen kann, wenn es Sauerstoff abgibt; zunächst ohne Rücksicht auf die Vorgänge bei der Elemententladung. Diese sollen später behandelt werden.

Der thermische Zerfall des Mangandioxydes, mit dem wir uns hier hauptsächlich beschäftigen werden, ist bereits in verschiedenen Arbeiten untersucht worden, aber mit ungleichen Ergebnissen.

Meyer und Rötgers[2]) benutzten zu ihren Versuchen ein Mangandioxyd, das durch Erhitzen von Mangannitrat auf 150 bis 200° hergestellt und durch nachträgliches Erhitzen der pulverisierten Schmelze auf 500° von den letzten hartnäckig anhaftenden Spuren von Stickoxyden befreit worden war. Dabei verlor das Mangandioxyd noch keinen Sauerstoff. Die Analyse ergab 18·39% aktiven Sauerstoff, also den theoretischen Wert für MnO_2. Nach der dynamischen Methode wurde die Zerfalltemperatur des MnO_2 in Luft zu 530°, in reinem Sauerstoff zu 565° bestimmt, wobei als Endprodukt stets reines Mn_2O_3 erhalten wurde. Allerdings ging der Zerfall bei den genannten Tem-

---

[1]) Nach der gleichnamigen Dissertation von R. Hüttner, Leipzig 1927.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 104 bis 112 (1908).

peraturen sehr langsam vor sich. 1·53 g MnO_2 brauchten 86 Stunden, bis sie vollkommen in Mn_2O_3 übergegangen waren. Die Zerfalltemperaturen des Mn_2O_3 waren 940° in Luft und 1090° in reinem Sauerstoff. Es entstand als Endprodukt Mn_3O_4. Entfernte man das im Sauerstoffstrom auf über 1090° erhitzte Mn_3O_4 aus dem Ofen, so nahm es beim raschen Abkühlen an der Luft keinen Sauerstoff wieder auf. Liess man es aber unter Durchleiten von Sauerstoff im Ofen abkühlen, so gelang die vollständige Rückverwandlung in Mn_2O_3. Eine weitere Aufnahme von Sauerstoff war bei niedrigeren im Existenzgebiet von MnO_2 liegenden Temperaturen auch bei stundenlangem Erhitzen in Sauerstoff nicht zu erreichen. —

Askenasy und Klonowsky[1]) gingen von einem gefällten wasserhaltigen Mangandioxyd aus, dessen Zersetzungsdrucke sie nach der statischen Methode feststellten. Nähere Angaben über die Herstellung des Präparates sind nicht gemacht. Die Messung ergab folgende Werte:

Tabelle 1.

Temperatur in Grad C	Sauerstoffdruck in Millimeter Hg
382	23
448	125
478	200
536	$>$1040

Durch geringes Steigern und Senken der betreffenden Temperaturen konnte der beobachtete Druck von beiden Seiten erreicht werden. Die Sauerstoffabgabe wurde hier also im Gegensatz zu Meyer und Rötgers als reversibler Vorgang gefunden. Ausserdem wurde hier ein Sauerstoffdruck von 125 mm schon bei 448°, bei Meyer und Rötgers erst bei 530°, also fast 100° höher, erreicht.

Zu ganz anderen Ergebnissen kommt English[2]). Er schliesst aus den von ihm erhaltenen Sauerstoffdruckkurven, dass sich bei der Dissoziation des MnO_2 feste Lösungen bilden. Schliesslich finden sich noch vereinzelte Angaben über Zersetzungsdrucke oder Zersetzungstemperatur des MnO_2 in der Literatur verstreut. Sackur und Bahr[3]) versuchten nach der statischen Methode die Dissoziation von MnO_2

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 107 bis 168 (1910).

[2]) Diss. 1922 Johns Hopkins University. Leider war es bis jetzt trotz fortgesetzter Bemühungen nicht möglich, die Arbeit von English aus Amerika zu erhalten. Das hier mitgeteilte Ergebnis der Arbeit ist entnommen aus einer Arbeit von Whitesell und Frazer, Journ. of the Americ. Chem. Soc. **45**, 2841 (1923).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 124 (1911).

zu verfolgen, das nach den Angaben von Meyer und Rötgers aus Nitrat hergestellt war, brachen die Versuche jedoch ab. Als sichersten Punkt geben sie an: 816 mm bei 572°.

Kendall und Fuchs[1]) stellten nach der dynamischen Methode die Temperaturen fest, bei denen über einem Gemisch von MnO_2 und Ag_2O der Sauerstoffdruck eine Atmosphäre erreicht. Für reines MnO_2 ohne Zusatz von Silberoxyd ist dies bei 420° der Fall. Das verwendete Produkt war durch Fällen einer stark sauren Lösung von Mangannitrat mittels Chlorat erhalten und bei 300° getrocknet worden. Moissan[2]) gibt als Zersetzungstemperatur 230° in Wasserstoff an, Wright und Luff[3]) 390° im Vakuum der Sprengelpumpe, Gorgeu[4]) 400° und Hempel[5]) 470° bis 500°.

Man erkennt, dass die Ergebnisse zum Teil einander widersprechen.

Wir haben nun zunächst Messungen von Sauerstoffdrucken an Präparaten vorgenommen, die auf verschiedene Weisen gewonnen waren.

1. Darstellung von MnO_2 und Mn_2O_3.

Zur Herstellung der Mangandioxyde auf nassem Wege wurden folgende Verfahren benutzt[6]):

a) MnO_2. 1. Eine schwach salpetersaure Lösung von Mangansulfat wurde erhitzt und Kaliumpersulfat in kleinen Portionen zugegeben.

2. Zu einer heissen Lösung von Mangansulfat wurde Bromlauge gegeben.

3. Zu einer Mangansulfatlösung wurde Bromwasser gegeben, die Mischung auf 70° erhitzt und nach und nach Natriumacetat eingetragen.

4. Fein gepulvertes $KMnO_4$ wurde zu einer die äquivalente Menge Mangan enthaltenden Lösung von Mangansulfat in konzentrierter Salpetersäure gegeben.

Die anfallenden Produkte wurden mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser frei von gelösten Salzen befunden wurde, und bei 100° oder 300° getrocknet. Die Analysenergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

---

1) Journ. Americ. Chem. Soc. **43**, 2017 (1921).
2) Ann. Chim. Phys. **21**, 232 (1880).
3) Ber. **11**, 2144 (1878).
4) Compt. rend. **110**, 134 (1890).
5) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 729 (1912).
6) Nähere Angaben in der Dissertation.

Tabelle 2.

Methode Nr.	Temperatur des Trocknens in Grad	Verhältnis $Mn : O$	Gehalt an H_2O + adsorbierte Salze in Prozent
1	100	1 : 1·976	8·6
1	300	1 : 1·946	8·2
1 nochmals mit H_2SO_4 ausgekocht	300	1 : 1·992	6·2
2	100	1 : 1·890	4·6
3	100	1 : 1·854	9·7

Die so erhaltenen Substanzen sehen tief schwarz aus und sind sehr voluminös. Bei schwacher Vergrösserung sieht man unter dem Mikroskop die einzelnen Teilchen als flockige, viel gezackte Gebilde. Zu erwähnen ist noch, dass sämtliche Produkte vor dem endgültigen Trocknungsprozess im Achatmörser möglichst fein zerrieben und durch feinste Seidengaze getrieben wurden.

b) Mn_2O_3. Meyer und Rötgers erhielten Mn_2O_3 durch Erhitzen von MnO_2 zwischen 530° und 940° in Luft. Sie geben an, dass die Zersetzung bei 530° ziemlich langsam verläuft (vgl. S. 237). Da sie das kompakte aus Nitrat dargestellte MnO_2 verwendet hatten, so wurde vermutet, dass gefälltes MnO_2 rascher und ebenso sicher durch Erhitzen auf 530° in Mn_2O_3 überzuführen sei. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben jedoch, dass bei Temperaturen um 550° herum zwar die Hauptmenge des Sauerstoffes rasch abgegeben wird, gegen Ende hin jedoch die Zersetzung sehr langsam wird und schliesslich stillsteht, bevor der Sauerstoffwert für Mn_2O_3 ganz erreicht ist.

Mn_2O_3 musste sich aber auch durch Erhitzen von MnO im Sauerstoffstrom herstellen lassen. Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von chemisch reinem Manganchlorür mit Kalilauge gefällt, das erhaltene $Mn(OH)_2$ gut ausgewaschen und durch Erhitzen im Wasserstrahlvakuum in MnO übergeführt. Durch Vorversuche war festgestellt worden, dass die Aufnahme von Sauerstoff nicht mehr als 1½ Stunden in Anspruch nimmt. Die niedrigste Temperatur, bei der Mn_2O_3 entstehen kann, ist natürlich die, bei der der Sauerstoffdruck des MnO_2 eine Atmosphäre erreicht. Unterhalb dieser Temperatur muss das MnO noch weiter Sauerstoff aufnehmen und MnO_2 bilden. Da aber diese Temperatur sehr verschieden angegeben wird, so bedurfte es einer Reihe Versuche, um die günstigsten Bedingungen zu finden, bei denen man Mn_2O_3 erhält. Das Abkühlen der Substanzen geschah im Stickstoffstrom. Die Versuchsergebnisse waren folgende:

Tabelle 3.

Dauer des Erhitzens in Stunden	Temperatur in Grad	Endprodukt in Prozent O
$1^1/_2$	700	10·17
$1^1/_2$	600	10·08
$1^1/_2$	550	10·14
$1^1/_2$	500	10·69
$1^1/_2$	450	9·24
3	450	10·22

Man sieht, dass von 550° an aufwärts der theoretische Sauerstoffwert für Mn_2O_3 erhalten wird. Ferner sieht man, dass der Sauerstoffdruck von MnO_2 zwischen 500° und 550° eine Atmosphäre erreichen muss, was etwa mit den Werten von Askenasy zusammenfällt.

Analytisches. Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffes wurde nach der Oxalatmethode ausgeführt. Das Mangan konnte, da nur Alkalien als Verunreinigungen in Frage kamen, folgendermassen bestimmt werden: Das abgewogene Oxyd wurde mit konzentrierter Salzsäure zur Trockne gedampft, das entstandene Manganosalz mit Wasser aufgenommen, das Mangan als Manganammoniumphosphat gefällt und als Pyrophosphat gewogen.

2. Druckmessungen.

Die Apparatur bestand aus einem liegenden elektrischen Widerstandsofen, dessen Temperatur, sofern er mit der Akkumulatoren-

Fig. 1.

batterie gespeist werden konnte, auf 1° bis 2° konstant blieb. Musste er mit der Stadtleitung gespeist werden, so war eine dauernde Regu-

lierung von Hand nötig. In den Ofen ragte das einseitig geschlossene Rohr *B* aus schwer schmelzbarem Glas, in dem sich das Porzellanschiffchen mit der Substanz befand. Auf beiden Seiten wurde der Ofen stets mit Asbestschlick gut abgedichtet, um Luftströmungen zu vermeiden. Direkt über der Substanz lag die Lötstelle eines Platin-*Pt*-Rhodium-Thermoelementes, dessen beide Drähte durch zwei enge Ansätze der Schliffkappe *D* nach aussen geführt wurden. Die Durchführungsstellen konnten mit Picein vollkommen zuverlässig abgedichtet werden. Als Manometer diente ein gewöhnliches geschlossenes Quecksilbermanometer *H* und für kleine Drucke ein parallel dazu geschaltetes Huygensmanometer *G*[1]). Die Temperaturmessung ist auf 2° sicher.

Zur Absorption des Wassers war das Phosphorpentoxydgefäss *F* eingebaut. *K* ist ein mit trockenem reinstem Kaliumpermanganat gefülltes Gefäss, das zur Entwicklung von reinem Sauerstoff diente. Schliesslich war noch das Gefäss *J* vorhanden, dessen Inhalt durch Auswägen mit Wasser zu 314·85 cm³ bestimmt worden war. Es diente zur Bestimmung des Volumens der Apparatur und zur Entnahme bestimmter Gasmengen aus der Apparatur.

Zur Evakuierung der Apparatur diente eine Dampfstrahlpumpe. Adsorbierte Gase wurden vor Beginn der Messungen entfernt. (Näheres in der Dissertation.)

Verhalten des Dioxydes aus der Manganschmelze. Die Versuche wurden mit dem nach Meyer und Rötgers hergestellten Präparate begonnen, weil dieses frei von Wasser und Salzen ist.

Die Resultate sprachen dafür, dass weder die von uns noch die von Meyer und Rötgers erhaltenen Drucke Gleichgewichtszustände darstellen, sondern dass alle diese Werte einen zufälligen Charakter haben. Dass Meyer und Rötgers bei Wiederholung ihrer Versuche mit weiteren Portionen derselben Substanz stets die gleichen Werte erhielten, spricht natürlich nicht gegen diese Auffassung. Wodurch die Zufälligkeiten bei diesen Substanzen bedingt sind, lässt sich nur vermuten. Sehr nahe liegt die von Askenasy vertretene Ansicht, dass die ausserordentlich grosse Kompaktheit des aus Nitrat gewonnenen MnO_2 verantwortlich zu machen sei. Diese Ansicht konnte bestätigt werden durch Messungen an MnO_2, das durch Zusatz von Asbestwolle zur Nitratschmelze in eine feinere Verteilung gebracht worden war.

Es zeigte sich, dass das aus Nitrat hergestellte MnO_2 sofort verhältnismässig hohe Drucke gibt, sobald es auf irgendeine Weise in

[1]) Vgl. Ostwald-Luther, 4. Aufl., S. 163.

feine Verteilung gebracht wird. Die erhaltenen Drucke lassen sich auch von oben her erreichen und so als Gleichgewichtsdrucke charakterisieren. Bei 381° stimmt der gefundene Druck — 22·0 mm — mit dem Askenasyschen Wert überein, die Werte für die höheren Temperaturen bleiben hinter denen von Askenasy zurück, sind aber noch bedeutend höher, als nach Meyer und Rötgers möglich gewesen wäre.

Da also der Zerteilungsgrad offenbar starken Einfluss hat, so haben wir bei den verschiedenen Präparaten die Schüttvolumina bestimmt. Dabei ergaben sich als Volumina von je 1 g in Kubikzentimeter folgende Werte.

Tabelle 4.

Substanz		1 g = Kubikzentimeter
MnO_2	natürlich, gemahlen	etwa 0·3
MnO_2	aus Nitrat	„ 0·4
MnO_2	aus Nitrat auf Asbest	„ 1·7
MnO_2	gefällt mit Persulfat	„ 4·3

Mit gefälltem MnO_2 mussten sich hiernach die sichersten Druckwerte erhalten lassen. Nachdem festgestellt worden war, das das Verhalten von aus der Nitratschmelze hergestelltem MnO_2 lediglich von seinem Zerteilungsgrad abhängt und sich unter geeigneten Bedingungen stark dem von gefälltem MnO_2 nähert, wurde von weiteren Versuchen mit diesem Präparat abgesehen und die thermische Zersetzung des MnO_2 an gefällten Präparaten genauer untersucht.

Druckmessung an gefälltem MnO_2. Zu allen Versuchen wurde zunächst das durch Fällen mit Kaliumpersulfat gewonnene MnO_2 benutzt. Dieses bot zwei Vorteile. Erstens wurde die Fällung in saurer Lösung vorgenommen, wodurch die Bildung von Manganiten ausgeschlossen war. Zweitens entstand als Endprodukt des Sauerstoff liefernden Fällungsmittels Kaliumsulfat, das erst bei 1074° schmilzt, sich also in dem in Frage kommenden Temperaturbereich von 0° bis 550° vollkommen indifferent verhalten musste. Dies war wichtig; denn das gefällte MnO_2 liess sich ja, wie schon im präparativen Teil erwähnt, nie vollkommen sauber auswaschen.

Schon das durch Zersetzen von Nitrat hergestellte kompakte MnO_2 enthielt beträchtliche Mengen adsorbierten Gases. Noch viel grösser war dieser Gasgehalt bei den gefällten Präparaten. Sie mussten daher mit besonderer Sorgfalt davon befreit werden, um die Sauerstoffdruckkurven nicht zu fälschen. Da eine Reihe Versuche ergeben hatte, dass die Gase in sehr verschiedener und nicht zu beeinflussender Weise

manchmal gleichmässig mit steigender Temperatur, manchmal aber auch sprunghaft abgegeben werden, wurde zu diesem Zweck die Substanz im Hochvakuum etwa 10 Stunden bei ungefähr 250° gehalten, das abgegebene Gas abgepumpt, dann die Substanz wieder 10 Stunden bei der gleichen Temperatur gehalten und so fort, bis der Druck 0 mm blieb.

Die Messungen selbst wurden so ausgeführt, dass die einzelnen jeweils gemessenen Drucke durch leichtes Steigern und Senken der Temperatur von beiden Seiten erreicht und so als Gleichgewichtspunkte erkannt wurden. Jedoch erwies sich dies nur bei nicht zu hohen Temperaturen bis etwa 480° hinauf als möglich. Von diesem Punkte an wird die Reversibilität immer geringer und der Druck folgt den Temperaturänderungen immer träger. Folgende Beispiele mögen dies belegen:

Tabelle 5.

Zeit	Temperatur in Grad	Hg in Millimeter
9 Uhr	403	25·9
9 „ 25	402	25·3
9 „ 35	401	25·0
9 „ 45	402	25·4
9 „ 55	403	25·6

Die Druckänderung pro Grad stimmte mit der zu erwartenden überein. Sie konnte am Huygensmanometer sehr genau verfolgt werden. Da die Sauerstoffdruckkurve des MnO_2 bald sehr steil ansteigt, so müsste die Druckänderung pro Grad bei den höheren Temperaturen erheblich grösser sein. Auch sollte man erwarten, dass sich der Druck rasch einstellt. Das Gegenteil ist der Fall:

Tabelle 6.

Zeit	Temperatur in Grad	Hg in Millimeter
11 Uhr 45	528	502·1
12 „ 15	519	501·7
1 „ 22	515	501·5

Die Druckmessungen selbst ergaben folgende Resultate:

Tabelle 7. Angewendet 4 g $MnO_{1\cdot946}$.

Temperatur in Grad	Hg in Millimeter
334	4·0
401	25·0
445	43·6
485	70·1
515	501·5

Die Apparatur wurde nun ausgepumpt, wobei die Temperatur auf ungefähr 200° erniedrigt wurde, und dann eine zweite Messungsreihe angeschlossen.

Temperatur in Grad	*Hg* in Millimeter
335	1·0
443	8·0
528	133·0

Im folgenden Versuch sollte die Kurve zunächst durch allmähliches Erhöhen der Temperatur festgelegt und dann durch allmähliches Erniedrigen der Temperatur wieder rückwärts durchlaufen werden. Angewendet wurden 6·8 g $MnO_{1\cdot911}$.

Tabelle 8.

Temperatur in Grad	*Hg* in Millimeter
308	4·4
360	23·2
398	41·6
409	47·3
416	51·0
434	54·1
483	252·7
498	403·7
etwa 525	700
439	682
340	659
340 nach 39 St.	648
Abgepumpt und nochmals gemessen	
298	0·55
432	3·5
270	0·56
431	6·7
441	153·2

Um die Reversibilität des Zersetzungsvorganges bei niedrigen Temperaturen noch sicherer nachzuweisen, wurde von einigen Punkten ungefähr auf die nächstniedrige gemessene Temperatur zurückgegangen und dann erst die Kurve weiter nach oben fortgesetzt.

Durch diesen Versuch ist die Frage, ob die thermische Zersetzung des MnO_2 ein reversibler Vorgang ist oder nicht, da-

Tabelle 9.

Temperatur in Grad	Hg in Millimeter
419	10·8
390	4·9
459	25·0
466	36·0
450	29·0
484	188·5
445	165·0
490	242·0

hin entschieden, dass dies bis zu etwa 480° herauf der Fall ist, bei höheren Temperaturen jedoch nur sehr langsam eine kleine Menge Sauerstoff wieder aufgenommen wird. So mussten Meyer und Rötgers, die ja ein stark geglühtes und daher sehr reaktionsträges Mn_2O_3 benutzten, zu dem Ergebnis kommen, dass Mn_2O_3 keinen Sauerstoff aufzunehmen und in MnO_2 überzugehen vermag. Askenasy dagegen hatte nur Drucke gemessen, die im Gebiet guter Reversibilität liegen, und musste zur entgegengesetzten Meinung gelangen.

Eine Bestätigung des Ergebnisses findet sich in einer Arbeit von E. Moles und M. Crespi[1]). Sie zersetzten $KMnO_4$ durch Erhitzen und bestimmten die Sauerstoffdrucke über dem Rückstand, der sich als ein Gemisch von MnO_2 und K_2MnO_4 erwies. Bis 485° verhält sich das K_2MnO_4 vollkommen passiv und der Sauerstoffdruck wird nur vom MnO_2 bestimmt. Durch allmähliches Steigern der Temperatur wurde eine Kurve gewonnen, die sich mit den in Tabelle 7—9 gewonnenen deckt. Wurde die Temperatur darauf allmählich gesenkt, so ergab sich eine bedeutend flacher verlaufende Kurve, d. h. der Zerfall des MnO_2 ist nur begrenzt reversibel. Immerhin fällt diese Kurve noch bedeutend steiler ab als die in Tabelle 8 von oben her erhaltene, ein Zeichen, daß der Grad der Reversibilität stark von der physikalischen Beschaffenheit des Systems abhängt.

Die Wasserabbaukurve des MnO_2. Besonders auffällig an den gewonnenen Kurven sind die ziemlich starken Knicke, die sich überall finden. Solche Knicke sind stets ein Zeichen dafür, dass eine sprunghafte Änderung im System vor sich geht, z. B. eine Phase verschwindet oder eine neue auftritt. Im vorliegenden Falle konnte man besonders Verdacht hegen, dass das in den Präparaten erhaltene Wasser eine Rolle spielt. Es wurde daher zur Klärung dieser Frage untersucht, in welcher Weise das Wasser von gefälltem MnO_2 abgegeben wird.

Das Monohydrat $MnO_2.H_2O$ hat einen Wassergehalt von 17·17%. Nun enthalten allerdings die verwendeten Mangandioxydpräparate nur etwa 5—10% Wasser und nach der Vorbehandlung bei etwa 250° noch

[1]) E. Moles und M. Crespi, Trab. del. Laborat. de Investig. fis. Nr. 73 (1925)

weniger. Aber es konnten ja sehr wohl Gemische von Monohydrat oder höheren Hydraten des MnO_2 und wasserfreiem MnO_2 vorliegen. In diesem Falle müsste sich eine stufenförmige Abbaukurve ergeben.

Es wurden 6 Portionen des für Tabelle 9 verwendeten Präparates ($MnO_{1 \cdot 976}$) in Wägegläschen bei verschiedenen Temperaturen zur Gewichtkonstanz getrocknet. In den so erhaltenen Präparaten wurde der Wassergehalt durch Glühen und Auffangen des H_2O in P_2O_5-Röhrchen bestimmt.

Tabelle 10.

Temperatur des Trocknens in Grad	H_2O in Prozent
100	6·7
163	4·6
275	3·3
315	2·4
400	1·8
547	0·9
Rotglut (700)	0·3

Die Abgabe des Wassers erfolgt ganz regelmässig; es kann also nicht auf das Vorhandensein von definierten Hydraten in den Präparaten geschlossen werden. Ebensowenig lassen sich die Knicke in den Sauerstoffdruckkurven mit dem Wassergehalt der verwendeten Präparate in Verbindung bringen.

Im Zusammenhang mit den soeben geschilderten Wasserbestimmungen wurden einige quantitative Versuche über die Hygroskopie von verschieden vorbehandelten Mangandioxyden angestellt. Erstens sollte festgestellt werden, ob man bei analytischen Arbeiten mit MnO_2 sehr peinlich Berührung mit der feuchten Zimmerluft meiden muss, zweitens wieviel Wasser überhaupt von den verschiedenen Präparaten aus der Luft aufgenommen wird; denn es war zu vermuten, dass die Hygroskopie bei Oxyden in engem Zusammenhange mit der Ausbildung der Oberfläche stehen würde.

Die Ergebnisse zeigen, daß man z. B. für eine Wasserbestimmung bequem eine abgewogene Menge Oxyd aus dem Wägegläschen in ein Porzellanschiffchen überführen und in das Verbrennungsrohr bringen kann, ohne ins Gewicht fallende Fehler befürchten zu müssen, ferner auch, daß die Fähigkeit der Wasseradsorption stark sinkt, wenn das Oxyd auf hohe Temperaturen erhitzt wird. Man kann dies wohl durchaus der Abnahme der Reversibilität bei hohen Temperaturen an die Seiten stellen.

Druckisotherme. Wenn beim Zerfall des MnO_2, wie von vornherein ja zu erwarten ist, stets nur die beiden festen Phasen MnO_2 und Mn_2O_3 nebeneinander vorhanden sind, so muss sich für jede Temperatur unabhängig vom Zerfallsgrad des MnO_2 ein bestimmter Sauerstoffdruck einstellen, vorausgesetzt, dass das System im Gleichgewicht steht. Im vorliegenden Falle ist nun aber gerade in dem Temperaturgebiet, in

dem die Drucke als Gleichgewichtsdrucke erkannt werden konnten, diese Forderung der Theorie nicht erfüllt. Jede Kurve nimmt ihren besonderen Verlauf. Erst nach dem bereits erwähnten Knick gehen die verschiedenen Kurven in eine gemeinsame über. Solche Kurvenscharen sind nun auch schon bei der Untersuchung anderer Oxyde gefunden worden, zuerst von L. Wöhler[1]) bei den Palladiumoxyden und Kupferoxyden, dann von Sackur und Bahr[2]) bei der Zersetzung von K_2MnO_4 zu K_2MnO_3. Wöhler hat zuerst diese experimentellen Ergebnisse richtig als Bildung von festen Lösungen zwischen dem Anfangs- und Endprodukt gedeutet. Je nach dem Verhältnis, in dem die beiden Komponenten ineinander gelöst sind, können die Sauerstoffdrucke die verschiedensten Werte zwischen den Werten der reinen Komponenten annehmen.

Liegt der Verdacht vor, dass sich feste Lösungen bilden, so bekommt man den genauesten Einblick in die obwaltenden Verhältnisse, wenn man einige Isothermen festlegt, d. h. den Druck in seiner Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad der Substanz bei einer bestimmten Temperatur verfolgt. Diese Versuche wurden nunmehr bei 368° und 380° durchgeführt. Die von einer Ablesung bis zur anderen abgegebene Sauerstoffmenge liess sich aus dem Druck und der Temperatur berechnen, nachdem zu Anfang jedes Versuchs das Volumen der Apparatur mit Hilfe des auf S. 242 beschriebenen ausgewogenen Gefässes bestimmt worden war. Verwendet wurde ein mit Persulfat gefälltes $MnO_{1 \cdot 992}$. Es wurde so verfahren, dass nach dem Entfernen der adsorbierten Gase eine beliebige Menge Sauerstoff, deren Druck jedoch noch unter dem bei der Versuchstemperatur zu erwartenden lag, in die Apparatur gegeben und nun erst diese Temperatur eingestellt wurde. Nachdem der Druck konstant geworden war, wurde etwas Sauerstoff herausgelassen und gewartet, bis wieder Druckkonstanz bestand. Die Entnahme von Sauerstoff wurde darauf einigemal wiederholt. In der ersten Spalten der folgenden Tabellen ist die zwischen zwei endgültigen Ablesungen abgewartete Zeit verzeichnet, in der zweiten der auf die oben angegebene Weise errechnete und zu Beginn und Ende des Versuches durch die Analyse nachkontrollierte Gehalt an aktivem Sauerstoff, in der dritten der Druck und in der vierten die Zunahme des Druckes nach dem jedesmaligen Ablassen von Sauerstoff.

---

[1]) Lothar Wöhler, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 784, ebenda **17**, 77.

[2]) Sackur und Bahr, Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 124. Siehe auch Moles und Crespi (loc. cit.).

Tabelle 11. Temperatur 358°.

Stunden	Sauerstoff in Prozent	*Hg* in Millimeter	Druckzunahme in *Hg* in Millimeter
	17·09 zu Beginn		
3/4	16·96	59·3	8
2	16·95	57·0	2
48	16·94	52·7	1
24	16·92	23·2	4
24	16·87	6·6	6

Tabelle 12. Temperatur 380°.

Stunden	Sauerstoff in Prozent	*Hg* in Millimeter	Druckzunahme in *Hg* in Millimeter
	16·09 zu Beginn		
3	16·08	60·2	2
20	16·07	20·6	2
55	16·03	8·2	4
17	16·02	1·6	1·6

Es zeigt sich also der auffällige Befund, dass der Druck sehr rasch bis zu einem ausserordentlich niedrigen Wert fällt, während die Substanz nur eine ganz geringe Menge Sauerstoff abgegeben hat. Dass die gefundenen Punkte auch Gleichgewichtsdrucke darstellen, liess sich für die meisten nachweisen. Für den niedrigsten Wert der Tabelle 12, für den es am wenigsten zu erwarten war, seien die Zahlen angegeben:

Tabelle 13.

Zeit vom Beginn in Stunden	Temperatur in Grad	Druck in *Hg* in Millimeter
0	387	0
12	377	1,2
13	382	1,5
13½	386	1,9
14	386	2,0
15	380	1,6
16	380	1,6

Der Druck war also bei einem Temperaturrückgang von 6° um 0·4 mm gefallen. Die durch eine Temperaturerniedrigung von 6° bedingte Kontraktion des Gases berechnet sich zu nur 0·01 mm, kann also zu Täuschung keinen Anlass geben.

Der ausserordentlich steile Abfall der Isothermen erweckt den Verdacht, dass sich die Oberfläche der einzelnen Partikelchen sehr rasch irgendwie verändert, und die Nachdiffusion von Sauerstoff aus dem

Inneren behindert. Sollte die Nachdiffusion eine Rolle spielen, so war zu erwarten, dass die Isothermen bei höheren Temperaturen sanfter abfallen würden. Deshalb wurden noch zwei Versuche bei Temperaturen über 500° durchgeführt.

Tabelle 14. Temperatur 511°, zu Ende geführt bei 504°.

Stunden	Sauerstoff in Prozent	*Hg* in Millimeter	Druckzunahme in *Hg* in Millimeter
	18·3 zu Beginn		
24	15·32	735·8	430
27	15·04	636·7	40
25	13·94	505·7	20
50	13·19	142·3	34
20	12·83	52·4	52·4

Tabelle 15. Temperatur 543°.

Stunden	Sauerstoff in Prozent	*Hg* in Millimeter	Druckzunahme in *Hg* in Millimeter
	18·3 zu Beginn		
15	11·18	149·0	628
2	11.17	118·0	0
2	11·16	83·0	0

Die Isothermen nehmen also bei hohen Temperaturen den erwarteten Verlauf. Gegen Ende der Zersetzung hin zeigt sich ein steiler Abfall (Tabelle 15). Da die Vorgänge aber bei diesen Temperaturen nicht reversibel verlaufen, so können die Ergebnisse lediglich zu qualitativen Betrachtungen dienen.

Es wurde nunmehr festgestellt, ob das starke Abfallen des Sauerstoffdruckes nur dann eintritt, wenn man der Substanz eine wenn auch noch so kleine Menge Sauerstoff entzieht, oder ob auch ohne Entnahme von Sauerstoff aus der Apparatur lediglich durch die Wirkung hoher Temperatur eine Ermüdung der Oberfläche eintritt. Der über mehrere Wochen ausgedehnte Versuch ergab eindeutig, dass die Temperaturwirkung allein eine Ermüdung der Oberfläche nicht bewirkte.

Nähere Festlegung der Sauerstoffdruckkurve. In den nun folgenden Versuchen wurde bereits zu Beginn, bevor die Zersetzung eintreten konnte, ein Sauerstoffdruck von solcher Grösse hergestellt, dass die Substanz zur Erreichung des Gleichgewichtes nur eine ganz geringe Menge Gas abzugeben hatte. Die Grösse dieser Drucke konnte aus den bisher beschriebenen Versuchen hinreichend genau ermittelt werden. Tabelle 16 enthält die Endergebnisse dieser Messungen.

Tabelle 16.

Temperatur in Grad	*Hg* in Millimeter
314	6·6
333	18·4
358	41·8
393	86·2
423	150·3
486	359·7

Nach Beendigung dieser Hauptserie wurde bei 277° der Druck auf Null erniedrigt und dann die Messung in der früheren Weise — ohne Zufügen von Sauerstoff — wiederholt. Dies ergab Tabelle 17.

Tabelle 17.

Temperatur in Grad	*Hg* in Millimeter
284	2·0
358	7·0
380	11·5

Die Werte bleiben sofort stark hinter den nach der anderen Methode gefundenen zurück. Wahrscheinlich ist durch die vorgehende Messung die Oberfläche erschöpft worden; denn auch die letzten beiden Werte der Tabelle 16 bleiben schon stark hinter den erwarteten Werten zurück. Trotzdem sind sämtliche Werte der Tabellen 16 und 17 Gleichgewichtsdrucke. Z. B ergaben sich für den Wert 11·5 mm bei 380° der Tabelle 17 die folgenden Einzelwerte.

Tabelle 18.

Zeit	Temperatur in Grad	*Hg* in Millimeter
9 Uhr 15	390	13·0
11 „	382	12·0
12 „	380	11·5
1 „ 25	379	11·0
3 „	380	11·5

Dass die Werte der Tabelle 16 nicht durch die Ausdehnung des vorgelegten Sauerstoffes infolge der Temperaturerhöhung vorgetäuscht sind, wurde durch Berechnung der für einen solchen Effekt zu erwartenden Werte erwiesen[1]).

[1]) Vgl. darüber sowie über andere hier weggelassene Einzelheiten die Dissertation. Dort findet sich auch der Nachweis, dass die Versuche nicht etwa durch Abgabe von adsorbierten Gasen beeinflusst sind.

Stellt man die Werte der Tabelle 16 graphisch dar, so erhält man eine durchaus stetig verlaufende Kurve, die im Anfang etwa 50° eher die gleichen Drucke erreicht als die aus den Askenasyschen Zahlen und denen der Tabelle 9 erhaltene Kurve. Im weiteren Verlauf nähert sie sich ihr jedoch immer mehr und läuft bei ungefähr 500° in sie ein. Da Kendall und Fuchs[1]) 760 mm schon bei 420° erreicht hatten, hätte die Kurve um 400° herum viel schärfer nach oben abbiegen müssen. Dass dies im vorliegenden Versuche nicht gefunden wurde, lag, wie schon erwähnt, daran, dass die reaktionsfähige Oberfläche bei den letzten Messungen (423° und 486°) erschöpft war. Die weiteren Versuche, die zur Sicherstellung der erhaltenen Kurve angestellt wurden, mussten daher so ausgeführt werden, dass eine Erschöpfung der Oberfläche nach Möglichkeit vermieden wurde. Dies war nur so zu erreichen, dass die Substanz stets nur zu einer Einzelmessung verwendet wurde, also nur einmal Sauerstoff abzugeben brauchte. Weiterhin sollten die nächsten Versuche zeigen, ob der Sauerstoffdruck des gefällten MnO_2 sehr mit der Art der Fällung und Vorbehandlung schwankt. Sie wurden daher mit einer Reihe Präparate durchgeführt, die auf die verschiedensten Weisen erhalten worden waren.

Kontrollversuche. Es wurde zunächst das gleiche $MnO_{1 \cdot 976}$ wie bei dem der Tabelle 16 zugrunde liegenden Versuche verwendet. Die Werte sind in der Tabelle 19 unter Nr. 1 verzeichnet. Sie passen vollkommen in die Kurve der Tabelle 16 und beweisen daher die Reproduzierbarkeit der Messung zum mindesten für den Fall, dass die gleiche Substanz verwendet wird. Im Anschluss an die Messung wurde die Substanz zu einem anderen Zweck einige Zeit auf etwa 500° gebracht und gab etwas Sauerstoff ab, sodass zuletzt ein $MnO_{1 \cdot 850}$ vorlag, das sich als ausserordentlich reaktionsträge erwies. Diese Substanz wurde mehrere Male im Achatmörser intensiv durchgerieben und nun wieder zu einer neuen Messung verwendet, um zu zeigen, ob durch das Zerreiben der Partikelchen die Substanz wieder in einen reaktionsfähigeren Zustand gebracht wird. Es ergab sich der unter Nr. 2 in Tabelle 19 verzeichnete Wert. Er bleibt ungefähr 18 mm hinter dem zu erwartenden Druck zurück, obgleich die Substanz zum Einstellen dieses Druckes nur 0·05% Sauerstoff abgegeben hat. Durch Zerreiben kann man also nicht wieder zu einer reaktionsfähigen Oberfläche gelangen.

Unter Nr. 3 sind noch zwei Werte angegeben, die mit einem $MnO_{1 \cdot 992}$ erhalten wurden, das ebenfalls mit Persulfat gefällt, aber durch nachträgliches Auskochen mit Schwefelsäure auf einen Sauerstoffgehalt ge-

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 239.

bracht worden war, der dem theoretischen Wert für MnO_2 äusserst nahe kommt. Besonders beachtenswert ist der zweite Wert, der von einem höheren Druck her erreicht wurde:

397° 89·6 mm
381° 78·3 mm.

Beide Werte passen vorzüglich in die Kurve und verwirklichen vor allen Dingen den erwarteten steilen Anstieg um 400° herum.

In Spalte 6 der folgenden Tabelle ist wieder die vom Zugeben von Sauerstoff bis zur endgültigen Ablesung eingetretene Druckerhöhung verzeichnet, in Spalte 7 die durch die entsprechende Temperaturänderung bedingte Druckänderung.

Tabelle 19.

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Verwendetes Oxyd	Temp. in Grad	*Hg* in Millimeter	Angewend. Menge	Beobachtete Druckerh.	Druckerh. durch Temp.
1	$MnO_{1\cdot976}$	281	2·4	4·8	2·4	0
1	$MnO_{1\cdot976}$	368	59·3	4·8	7·8	0·9
2	$MnO_{1\cdot850}$	382	60·2	4·2	1·2	0
3	$MnO_{1\cdot992}$	410	174·0	4·7	39·7	9·5
3	$MnO_{1\cdot992}$	381	78·3	5·1	11·3	1·3

Die Versuche wurden nunmehr wiederholt mit einem $MnO_{1\cdot890}$, das durch Fällen von Mangansulfatlösung mit Bromlauge erhalten worden war. Diese Substanz unterschied sich von den in Tabelle 19 und den weiterhin — vgl. unten — verwendeten erstens durch einen verhältnismässig grossen Untergehalt an aktivem Sauerstoff, zweitens konnte hier die Bildung von Manganit in ziemlichem Masse stattgefunden haben, da die Fällung ja in alkalischer Lösung vorgenommen worden war. Die Werte sind insofern interessant, als der erste in ganz normaler Weise erhalten wurde, der zweite dagegen durch Absorption von Sauerstoff sich einstellte. Es war ein Druck von 86·0 mm bei 390° vorgelegt worden. Nach 12 Stunden hatte sich bei 386° ein Druck von 82·7 mm eingestellt, der 3 Stunden unverändert blieb, also als konstant bezeichnet werden darf.

Tabelle 20.

Oxyd	Temperatur in Grad	Druck in Millimeter	Angewandte Menge in Gramm	Beobachtete Druckerhöhung in Millimeter	Druckerhöhung durch Temp. in Millimeter
$MnO_{1\cdot890}$	392	115·8	2·5	8·7	6·0
$MnO_{1\cdot890}$	385	82·7	2·5	— 3·3	— 0·3

Beide Werte fügen sich wieder vorzüglich in die bisherige Kurve ein. Zum Schluss wurden die Verhältnisse noch einmal an einem in stark saurer Lösung nach Methode 4 S. 239 gefällten Präparat geprüft. Für die erste Messung wurde das direkt erhaltene $MnO_{1\cdot946}$ verwendet. Für die zweite wurde dieses Präparat durch Auskochen mit Säure in ein $MnO_{1\cdot998}$ umgewandelt. Da die Kurve in ihrem mittleren Gebiet genügend festgestellt war, sollte nunmehr ein im steilen Gebiet liegender Punkt, die zu etwa 400 mm gehörige Temperatur, ermittelt werden. Das bisher verwendete Verfahren war hierbei nicht mehr anwendbar, da in diesem Gebiete die Druckzunahme pro Grad bereits etwa 20 mm beträgt. Das bisher geübte Verfahren beruhte ja aber darauf, dass die Substanz selbst möglichst wenig Sauerstoff zum Einstellen des Gleichgewichtsdruckes nachzuliefern braucht. Um dies im vorliegenden Fall zu verwirklichen, hätte man die Temperatur höchstens 1° über die zu dem Grad vorgelegten Sauerstoffdruck gehörige Gleichgewichtstemperatur einregeln müssen. Da diese unbekannt ist, liegt es auf der Hand, dass man nur nach langem Probieren die Bedingungen finden würde, die ein brauchbares Resultat ergibt. Es wurde daher nach Entfernen der adsorbierten Gase ein Sauerstoffdruck von 380 mm in der Apparatur hergestellt und die Temperatur zunächst rasch, von 395° an jedoch möglichst langsam gesteigert. Der Druck musste dabei regelmässig mit der Temperatur steigen, ihr aber voraneilen, sobald der Sauerstoffdruck der Substanz den gerade in der Apparatur herrschenden Druck überschritt, die Substanz sich also zu zersetzen begann. Auf diese Weise ergab sich für $MnO_{1\cdot946}$ 407 mm bei 406°. Dieser Punkt liegt noch etwas über der bisher gefundenen Kurve. Die Abweichung konnte ihre Ursache entweder in der Besonderheit der hierbei angewendeten Methode oder in einer besonders günstigen physikalischen Beschaffenheit der Substanz haben. Um dies zu entscheiden, wurde mit dem bereits genannten $MnO_{1\cdot998}$ ein Punkt im mittleren Kurvengebiet festgelegt nach der sonst verwendeten Methode. Es wurde gefunden 21·5 mm für 318°. Auch dieser Punkt liegt etwa um den gleichen Betrag höher als die bisherige Kurve. Die beiden Methoden geben also das gleiche Resultat und können daher nicht für das abweichende Verhalten der Substanz verantwortlich gemacht werden. Ebensowenig kann es auf den Sauerstoffgehalt geschoben werden; denn sowohl das $MnO_{1\cdot946}$ wie das $MnO_{1\cdot998}$ geben in gleicher Weise etwas zu hohe Drucke. Diese Unabhängigkeit des Druckes von nicht allzu grossen Schwankungen des Sauerstoffgehaltes war ja bereits bei den mit Persulfat gefällten Präparaten zu sehen, wo auch

mit $MnO_{1\cdot946}$ wie mit $MnO_{1\cdot992}$ die gleichen Drucke erhalten wurden. Da aber auch der Wassergehalt dieser beiden Präparatgruppen praktisch gleich ist (vgl. die Analysen auf S. 247) und als Verunreinigung in beiden Fällen nur etwas Kaliumsulfalt in Frage kommt, so muss der gefundene Unterschied im Sauerstoffdruck auf eine besonders günstige Oberflächenbeschaffenheit des aus Permanganat und Mangansulfat in konzentrierter Salpetersäure hergestellten Präparates zurückgeführt werden. Dass sich dieses trotz des etwas höher gefundenen Sauerstoffdruckes im übrigen genau so verhält wie das mit Persulfat erhaltene MnO_2, beweist ein hier ausgelassener Versuch (Diss. Tabelle 18). Der Unterschied kann also nur die Struktur der Oberfläche betreffen.

Die beiden in diesem Versuche gefundenen Werte passen sehr gut zu dem von Kendall und Fuchs mitgeteilten und bilden mit diesem zusammen einen neuen Kurvenzug, der dem in den vorigen Versuchen festgelegten in geringer Entfernung fast genau parallel verläuft. Das ist die höchste bisher in der Literatur angegebene Druckkurve für MnO_2.

Man kann sich natürlich vorstellen, dass in der Oberfläche des Materials vielleicht als Kanten oder Spitzen besonders energiereiche MnO_2-Moleküle sitzen, die noch bedeutend höhere Sauerstoffdrucke zeigen können. Der Druck kann bei solchen bevorzugten Molekeln in weiten Grenzen variieren je nach der Grösse der Zerklüftungsarbeit, die an dem Material vorgenommen, und der Energiemenge, die dabei von einzelnen Molekeln aufgenommen worden ist. Zu einer solchen Auffassung der Verhältnisse an Oberflächen amorpher Substanzen kommt man durch die überraschenden Ergebnisse, die beim Ermitteln der Reduktionstemperatur von Metalloxyden gewonnen wurden. Die Reduktionstemperaturen erniedrigten sich nämlich, oder mit anderen Worten, der Sauerstoffdruck erhöhte sich, je öfter man abwechselnd reduzierte und oxydierte. Diese beobachtete Erhöhung des Sauerstoffdruckes lässt sich nur so erklären, dass die Oberfläche allmählich immer zerklüfteter und somit die Menge besonders energiereicher Teilchen grösser wird. Die aufgenommene Energie stammt hierbei aus der Reaktion $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. Sollten also derartige Oberflächenerscheinungen eine Rolle spielen, so darf man den Sauerstoffdruck eines Oxydes keineswegs als eine physikalische oder chemische Konstante ansehen. Einigermassen ist dies erlaubt, wenn man den physikalischen Zustand des Oxydes näher definiert. In diesem Sinne stellen die beiden in diesem Abschnitt festgelegten Kurven die Sauerstoffdruckkurven dar für ein MnO_2, das durch Fällen einer Mangansalzlösung mit einem Oxydationsmittel, Auswaschen des Niederschlages und Trocknen bei 100 bis 300° gewonnen worden ist. Die gleiche Einschränkung gilt für die Wärmetönung der Dissoziation, die sich aus den gewonnenen Kurven ergibt.

Diskussion der bisher gewonnenen Ergebnisse. Meyer und Rötgers hatten in ihren Versuchen festgestellt, dass das von ihnen verwendete MnO_2 in Luft bei ungefähr 530° sich zu zersetzen beginnt und glatt in Mn_2O_3 übergeht. Da jedoch bei dieser kompakten Substanz der Zersetzungspunkt 80 bis 130° höher liegt als bei gefälltem

MnO_2, so war die Möglichkeit vorhanden, dass bei der Zersetzung zunächst starke Verzögerungserscheinungen auftreten, die das Auffinden von etwa noch zwischen MnO_2 und Mn_2O_3 liegenden definierten Oxydstufen vereiteln. Wären nämlich solche Zwischenoxyde wirklich vorhanden, so könnten diese ihrerseits bei 530° in Luft bereits nicht mehr existenzfähig sein, so dass sie in den Versuchen von Meyer und Rötgers nicht beobachtet werden konnten. Jedoch sprechen auch die in dieser Arbeit mitgeteilten Versuche eindeutig gegen die Existenz von derartigen Zwischenoxyden. Die in diesem Falle durch allmähliches Erhöhen der Temperatur gewonnene Zersetzungskurve hätte ja zunächst sehr langsam und allmählich stärker ansteigen, dann wieder plötzlich nach dem Verschwinden der ersten festen Phase (MnO_2) fast wagerecht verlaufen und erneut zunächst langsam und allmählich stärker ansteigen müssen. Statt dessen nehmen die in Tabelle 7 bis 9 gewonnenen Werte zunächst einen ziemlich flachen Verlauf und steigen dann plötzlich sehr stark an. Die gefundenen Knicke weisen daher nicht auf die Existenz irgendwelcher definierter Zwischenverbindungen hin. Es kann also wohl mit Sicherheit behauptet werden, dass es solche nicht gibt. Trotzdem darf man die Zersetzung von MnO_2 nicht einfach so auffassen, dass Sauerstoff unter Bildung von Mn_2O_3 abgegeben wird, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist und die beiden festen Phasen MnO_2 und Mn_2O_3 nebeneinander vorhanden sind, ohne irgendwie miteinander zu reagieren.

Die Gesamtheit unserer Ergebnisse führt vielmehr zu folgender Auffassung. Zunächst wird von den an der Oberfläche liegenden MnO_2-Teilchen leicht Sauerstoff abgegeben. Es bildet sich dabei ein niederes Oxyd, wahrscheinlich Mn_2O_3. Je stärker die Schicht von niederem Oxyd wird, desto mehr erschwert sie die weitere Zersetzung des im Innern der Teilchen noch vorhandenen MnO_2. Bei Temperaturen von ungefähr 380° bis 400° ist dieser Schutz so wirksam, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit praktisch fast 0 wird, bei Temperaturen von 500° und darüber muss die Schutzschicht sehr dick sein, um den völligen Übergang in Mn_2O_3 zu verhindern.

Daneben bilden sich allmählich feste Lösungen zwischen dem entstandenen niederen Oxyd und dem noch dazwischen oder darunter sitzenden MnO_2 aus, so dass sogenannte „falsche Gleichgewichte“ auftreten. Als Endprodukt der Zersetzung konnte Mn_2O_3 sichergestellt werden. Es ist jedoch nicht möglich, auf Grund der Versuche über die Sauerstoffdrucke eindeutig zu entscheiden, ob sofort Mn_2O_3 entsteht oder ob MnO_2 vielleicht primär in Sauerstoff und MnO zerfällt,

das sich je nach der Temperatur schneller oder langsamer mit noch unzersetztem MnO_2 zu Mn_2O_3 zusammentut.

Es wurde versucht, das Vorhandensein von MnO in Präparaten, die bei etwa 400° bis 420° teilweise zersetzt worden waren, dadurch nachzuweisen, dass der abgegebene Sauerstoff aus der Apparatur gepumpt und dafür CO_2 eingeleitet wurde. Freies MnO konnte dann Carbonat bilden. Das Ergebnis von 4 verschiedenen, etwas variierten Versuchen war vollkommen negativ. Es wurde kein CO_2 aufgenommen. Dieser Befund spricht zwar nicht mit voller Sicherheit gegen die Anwesenheit von MnO, jedenfalls aber nicht dafür.

3. Elektromotorische Kräfte.

Es wurden bei Zimmertemperaturen Ketten gemessen, die folgendem Schema entsprachen:

$(Pt$	Manganoxyd, Elektrolyt	KCl gesättigt	KCl $^1/_1$ norm., $HgCl$	Hg.

Als Elektrolyte dienten Schwefelsäure + Mangansulfat, Monochloressigsäure + Mangansulfat und 0·1 Natronlauge.

Die unten angeführten Zahlen sind sämtlich aus den direkt gemessenen durch Addition von 0·286 Volt auf die Normalwasserstoffelektrode umgerechnet worden.

Die Einstellungen auf der Brücke waren stets scharf, die zeitliche Änderung der Elektroden dagegen sehr verschieden.

Zunächst kamen Oxyde zur Messung, die bei den Druckmessungen durch Zersetzung von MnO_2 entstanden waren. Die Resultate zeigten, dass in schwefelsaurer Lösung niedere Oxyde gelöst wurden, so dass die Spannung sich der für reines MnO_2 gemessenen annäherte. In alkalischem Elektrolyt wurden wesentlich geringere Änderungen beobachtet[1]).

Um also die gesuchte Abhängigkeit des Potentiales vom Zersetzungsgrad zu erhalten, musste eine Serie Präparate hergestellt werden, bei denen eine Wiederaufnahme von Sauerstoff während des Abkühlens nach Möglichkeit vermieden war. Zu diesem Zwecke wurde folgendermassen verfahren: Die Substanz wurde in der für die Druckmessungen verwendeten Apparatur je nach dem gewünschten Zersetzungsgrad kürzere oder längere Zeit auf etwa 500° erhitzt. Während dieser Zeit und ebenso während des Abkühlens wurde der Druck in der Apparatur durch dauerndes Laufenlassen der Quecksilberpumpe praktisch auf 0 mm Hg gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die Pumpe ab-

[1]) Zahlen in der Dissertation.

gestellt, die Apparatur mit Stickstoff gefüllt, der durch alkalische Pyrogallollösung geleitet worden war, die Substanz herausgenommen und sofort gemessen. Es wurde sowohl saurer, wie alkalischer Elektrolyt verwendet. In der folgenden Tabelle sind lediglich die 5 bis 10 Minuten nach dem Ansetzen der Elektrode gefundenen Anfangswerte angegeben, da die weiteren Werte wegen der oben geschilderten Zersetzungsvorgänge ohne Bedeutung sind.

Tabelle 21.

Nr.	Oxyd	Sauerstoff in Prozent	Elektrolyt	
			0·05 mol. H_2SO_4 0·05 $MnSO_4$	0·1 mol. $NaOH$ gesättigt mit $Mn(OH_2)$
1	MnO_2	17·6	1·194 1·193	0·410
2	Teilweise zersetzte Präparate	16·7	0·769	0·188
3		15·4	0·740 0·788	0·199
4		11·8	0·832 0·752	—
5		10·9	0·705 0·714	—
6	Mn_2O_3 aus MnO	10·1	—	0·240 0·242

Das Präparat Nr. 1 enthält nur 17·6% Sauerstoff, während reines MnO_2 18·4% enthält. Da jedoch bei seiner Herstellung nicht für Luftabschluss gesorgt werden konnte, zeigt es das Potential des MnO_2, wie ein Vergleich mit hier weggelassenen Zahlen lehrt. Die für Nr. 2 bis 5 gefundenen Werte zeigen nun, dass das Potential um etwa 0·4 Volt sinkt, sobald man etwas Sauerstoff durch Erhitzen entzieht, und dann bei weiterer Sauerstoffabgabe nahezu konstant bleibt. Die für die Zersetzungsprodukte gefundenen Werte entsprechen ungefähr dem für reines Mn_2O_3 (Nr. 6). Auf Grund dieser Ergebnisse muss man annehmen, dass bei der thermischen Dissoziation des MnO_2 sich sofort nach Abgabe von etwas Sauerstoff die einzelnen Teilchen mit einer Schicht Mn_2O_3 überziehen, die das innen sitzende MnO_2 vollkommen abschliesst und daher allein die EMK bestimmt.

Nachgeprüft wurden die Ergebnisse noch einmal an MnO_2, das durch Erhitzen von Nitrat gewonnen war, und einem daraus gewonnenen Zersetzungsprodukt.

Tabelle 22.

Nr.	Oxyd	Sauerstoff in Prozent	Elektrolyt	
			0·01 mol. Monochloressigsäure, 0·1 mol. $MnSO_4$	$^1/_{10}$ mol. $NaOH$ gesättigt mit $(MnOH)_2$
1	MnO_2 aus Nitrat	18·33	0·959	0·362
2	MnO_2 halb zersetzt	12·73	0·738	0·273
3	Mn_2O_3 aus MnO	10·13	—	0·240

Auch diese Zahlen sprechen eher dafür, dass das Potential von teilweise zersetzten Präparaten identisch ist mit dem Potential des Mn_2O_3, als dafür, dass es eindeutig vom Sauerstoffgehalt abhängt. Dieser Befund schliesst allerdings die Bildung von festen Lösungen zwischen MnO_2 und niederem Oxyd an der Oberfläche der Teilchen aus, die doch auf Grund der bei den Sauerstoffdruckmessungen gemachten Erfahrungen zu erwarten war. Diese Unstimmigkeit schwindet jedoch, wenn man annimmt, dass sich zunächst an der Oberfläche eine Mn_2O_3-Schicht bildet, die das MnO_2 nach aussen abschliesst, und dass dann die innere Seite dieser Mn_2O_3-Schicht mit dem anstossenden MnO_2 in Reaktion tritt. Ein teilweise zersetztes Teilchen würde danach im Innern einen Kern von unzersetztem MnO_2 enthalten, um den sich zunächst eine Schale schliesst, die aus festen Lösungen von MnO_2 und Mn_2O_3 besteht. Diese wird ihrerseits von einer Schicht reinem Mn_2O_3 eingehüllt. Die mittlere Schicht ist dann die Ursache der bei den Druckmessungen beobachteten Gleichgewichtserscheinungen. Bei Potentialmessungen ist dagegen nur die äussere Mn_2O_3-Schicht wirksam.

Nachdem die Abhängigkeit des Potentiales vom Sauerstoffgehalt untersucht war, sollte das Normalpotential des Mn_2O_3 in saurer Lösung bestimmt werden. Zu den Messungen wurde zunächst ein Mn_2O_3 verwendet, das durch Überleiten von Sauerstoff über MnO bei 550° und Abkühlen des fertigen Produktes im Hochvakuum erhalten worden war. Es enthielt 10·13% O, wie es die Formel Mn_2O_3 fordert.

Die Messungen wurden wiederholt mit Mn_2O_3-Elektroden, die durch Erhitzen von auf Platinnetz elektrolytisch niedergeschlagenem MnO_2 auf 550° bis 600° und Erkalten im Hochvakuum oder CO_2-Atmosphäre erhalten wurden (Tabelle 24). Die MnO_2-Schicht wurde sehr dünn gemacht, um Abblättern beim Erhitzen zu vermeiden und eine sichere und rasche Zersetzung zu Mn_2O_3 zu gewährleisten. Die Erhitzungsdauer wurde von 4 bis 20 Stunden variiert.

Tabelle 23.

Nr.	Elektrolyt		Mn_2O_3		MnO_2
			Anfangswert	Endwert	
1	0·05 mol. H_2SO_4 0·05 mol. $MnSO_4$		1·244	1·082	1·17
2	0·05 mol. H_2SO_4 0·1 $MnSO_4$	ungesiebt	0·960	0·977	—
		Rückstand	0·563	0·916	—
		abgesiebt	0·951	0·949	—
3	$^1/_{10}$ mol. $NaOH$ gesättigt mit $Mn(OH)_2$	ungesiebt	0·34	0·239	—
			0·242	0·247	—
		Rückstand	0·257	0·332	0·410
			0·298	0·460	—
		abgesiebt	0·333	0·345	—

Tabelle 24.

Nr.	Elektrolyt	Mn_2O_3 (elektrolytisch)		MnO_2
		Anfangswert	Endwert	(elektrolytisch)
1	0·05 mol. H_2SO_4 0·05 mol. $MnSO_4$	1·030	1·251	1·194
2	0·1 mol. Monochloressigsäure 0·1 mol. $MnSO_4$	1·107	1·444	1·137
3	0·01 mol. Monochloressigsäure 0·1 mol. $MnSO_4$	0·712	—	—
		0·645	—	—
		0·633	—	—
4	$^1/_{10}$ mol. $NaOH$ gesättigt m. $Mn(OH)_2$	0·265	0·301	0·362

Vergleicht man die für Mn_2O_3 gefundenen Potentiale mit denen, die MnO_2 im gleichen Elektrolyten gibt, so findet man bei den sauren Elektrolyten keinen oder einen nur geringen Unterschied, während die zersetzten Oxyde in Tabelle 21 und 22 einen recht beträchtlichen zeigen. Dagegen ist beim alkalischen Elektrolyten der Sprung sowohl beim pulverförmigen Mn_2O_3 wie bei der elektrolytisch hergestellten Mn_2O_3-Elektrode beträchtlich grösser. Trotzdem erreicht er noch nicht ganz den Wert, der für die teilweise zersetzten Produkte gefunden wurde. Nun gibt selbst das gleiche Oxyd, im gleichen Elektrolyten gemessen, Potentialschwankungen bis zu 0·1 Volt. Den gleichen Betrag erreicht aber auch der zwischen halb zersetztem MnO_2 und Mn_2O_3

vorhandene Unterschied. Es ist daher nicht klar zu entscheiden, ob bei den teilweise zersetzten Substanzen an der Oberfläche ein Oxyd vorhanden ist, das seinem Oxydationsgrade nach noch unter Mn_2O_3 steht, also vielleicht MnO. Wahrscheinlicher ist die Annahme, dass eine andere Ursache vorliegt.

Es wurden endlich noch Ketten mit den Mn_2O_3-Präparaten und verschiedenen Konzentrationen von $MnSO_4$ und H_2SO_4 gemessen und die Ergebnisse auf das Normalpotential des Vorganges

$$Mn_2O_3 + 6H^{\cdot} - 2\oplus \rightarrow 2Mn^{\cdot\cdot} + 3H_2O$$

berechnet. Es ergaben sich leidlich übereinstimmende Werte in der Nähe von —0·8 Volt. Wir bezweifeln indessen, dass der gemessene Vorgang tatsächlich dieser Gleichung entsprach, weil die Zahl —0·8 zu einem unmöglichen Werte der Zersetzungswärme führt (siehe unten).

4. Thermochemische Grössen.

Unsere Druckmessungen erlauben die Wärmetönung Q zu berechnen, die dem MnO_2 zugeführt werden muss, um zwei Atome Sauerstoff daraus freizumachen[1]. Die beiden Werte 21·5 mm für 318° und 407 mm für 406° (siehe S. 254) liefern $Q = 26·6$ kcal. Zieht man noch die Zahl 760 mm bei 420° nach Kendall und Fuchs heran (siehe S. 239), so erhält man 28·4 kcal. Aus unseren in Tabelle 16, 19, 20 zusammengestellten Messungen berechnen sich für das Gebiet zwischen 281° und 410° unregelmässig schwankende Werte von 22 bis 31 kcal., mit einem Mittel von 25·5 kcal. Alle übrigen Versuche führen zu nahe liegenden Zahlen. Als Mittelwert darf deshalb $Q = 26$ angenommen werden, was auch sehr gut zu den Resultaten von Askenasy und Klonowsky (siehe oben) stimmt.

Es fragt sich aber, was nun aus MnO_2 ausser freiem Sauerstoff noch entsteht. Eine primäre Reaktion

$$2MnO_2 = 2MnO + \{O_2\}, \qquad (1)$$

der dann eine nachträgliche Bildung von Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 aus MnO und MnO_2 folgen müsste, ist mit dem gewonnenen Werte $Q = 26$ kaum zu vereinbaren. Denn nach Le Chateliers Ergebnissen[2] hat dieser Prozess (1) einen Wärmeverbrauch von $Q = 74·4$ kcal.

Zwar hat Mixter[2] kleinere Zahlen gefunden, aber diese dürften nicht sehr verlässlich sein, was Mixter in seiner Abhandlung auch selbst betont. Ferner ist das Normalpotential der Reaktion

[1] Berechnet nach $\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{-Q}{4·57}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$.

[2] Zahlen nach Roth-Scheel, Tabellen, 5. Aufl. 1923.

$$MnO_2 + 4H^{\cdot} - 2\oplus \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O \qquad (2)$$

nach den Messungen von Inglis[1]) und von Hähnel[2]) zu $-1{\cdot}35$ anzusetzen, und wenn man diese Zahl näherungsweise nach dem Thomsonschen Ansatze berechnet, so findet man

$$1{\cdot}35 \cdot 2 \cdot 96{\cdot}5 \cdot 10^3 \cdot 0{\cdot}239 = 62{\cdot}4 \text{ kcal.}$$

Hieraus findet man[1]) mittels anderer thermisch bekannter Vorgänge, die zusammen $98 \cdot 9$ kcal. liefern, in Verbindung mit (1)

$$2 \cdot 62{\cdot}4 = Q + 2 \cdot 98{\cdot}9, \quad Q = -71{\cdot}0.$$

Hiernach bestätigt sich also das Ergebnis von La Chatelier, während der Wert 26 kcal. mit dem nur um etwa 0·02 Volt unsicheren Normalpotential nicht vereinbar ist.

Wir könnten weiterhin das auf S. 261 für die Reaktion

$$Mn_2O_3 + 6H^{\cdot} - 2\oplus \rightarrow 2Mn^{\cdot\cdot} + 3H_2O \qquad (3)$$

zu $-0{\cdot}79$ Volt berechnete Normalpotential heranziehen.

Aus der Berechnung ergibt sich aber eine negative Zerfallswärme, d. h. der Übergang $2\,MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + O$ würde danach exotherm erfolgen, was zweifellos falsch ist.

Dagegen lässt sich diese Wärmetönung mit Hilfe der von Meyer und Rötgers (loc. cit.) in einwandfreier Weise als Gleichgewichtswerte festgestellten Sauerstoffdrucke des Vorganges

$$6\,Mn_2O_3 = 4\,Mn_3O_4 + O_2$$

finden.

Bei $T = 1363$ und $T = 1213$ betragen diese 760 bzw. 125 mm Hg, so dass als mittlerer Wert der Wärmetönung

$$Q' = \log\frac{760}{125} \cdot 4{\cdot}57 \cdot \frac{1363 \cdot 1213}{150} = 39{\cdot}5 \text{ kcal.}$$

folgt. Somit wird, da die Differenz für den Übergang des Dioxydes in Mn_3O_4 bekannt ist[3])

$$\begin{aligned} 6\,Mn_2O_3 &= 4\,Mn_3O_4 + \{O_2\} - 39{\cdot}5 \\ 12\,MnO_2 &= 4\,Mn_3O_4 + \{O_2\} - 192{\cdot}0 \\ \hline 4\,MnO_2 &= 2\,Mn_2O_3 + O_2 - 50{\cdot}8 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

Dieser Wert liegt unserem $Q = 26$ näher als die oben für den Zerfall in MnO gefundene Zahl 74·4, ist aber doch noch erheblich grösser. Die Zahlen von Mixter würden sogar 28 kcal statt 50·8 ergeben, sind aber, wie erwähnt, unsicher. Wir gedenken das Ergebnis

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 226 (1903).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 834 (1909).

[3]) Roth-Scheel, Tabellen, 5. Aufl., 1923.

thermochemisch nachzuprüfen, nehmen aber vorläufig an, dass in dem von uns untersuchten Temperaturgebiete das Zersetzungsprodukt des Mangansuperoxydes Mn_2O_3 und nicht MnO oder Mn_3O_4 ist.

Auch bei Zimmertemperatur in der galvanischen Kette geht aller Wahrscheinlichkeit nach das MnO_2 in Mn_2O_3 über und nicht in Mn_3O_4, wie aus der Untersuchung von Arndt, Walter und Zender[1]) geschlossen werden darf.

5. Röntgenaufnahmen[2]).

Für die Röntgenaufnahmen wurde folgende Oxydreihe hergestellt:

reines MnO_2, MnO_2, partiell zersetzt, reines Mn_2O_3.

Da gefälltes MnO_2 nie vollkommen von adsorbierten Salzen befreit werden kann, war es für Röntgenaufnahmen ungeeignet. Das MnO_2 wurde daher durch Erhitzen von reinstem Mangannitrat und Auskochen mit Salpetersäure gewonnen. Es enthielt 18·33% O (statt 18·39%).

Ein Teil dieses MnO_2 wurde in der zu den Druckmessungen verwendeten Apparatur partiell zersetzt. Um eine teilweise Rückverwandlung in MnO_2 an der Oberfläche zu vermeiden, wurden die schon früher beschriebenen Massregeln angewendet. Das fertige Produkt enthielt 12·73% O.

Das reine Mn_2O_3 wurde nach der auf S. 240 beschriebenen Methode aus $MnO + O_2$ gewonnen. Die Analyse ergab den theoretischen Gehalt von 10·13% aktivem Sauerstoff.

Die an den erhaltenen drei Diagrammen ausgemessenen Werte für $\frac{1}{2}\vartheta$ und die zugehörigen Intensitäten sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Die Diagramme zeigen sämtlich etwa sieben gut ausgebildete Interferenzlinien von mittlerer bis starker, und ausserdem 15 bis 20 Linien von teilweise ausserordentlich schwacher Intensität. Die Substanzen sind also trotz ihres amorphen Aussehens deutlich kristallin.

Nach Groth[3]) kristallisiert das in der Natur als Polianit vorkommende MnO_2 ditetragonal-bipyramidal. $A \cdot - V \cdot a : c = 1 : 0{\cdot}6647$, Spaltbarkeit nach {110}. Das als Braunit ($Mn_2O_3 \cdot x\,MnSiO_3$) natürlich vorkommende Mn_2O_3 ist ebenfalls ditetragonal-bipyramidal, hat aber ein Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0{\cdot}9922$ und spaltet nach dem Pseudooktaeder {111}.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **39**, 142 (1926).

[2]) Die Röntgenaufnahmen wurden im Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Schiebold ausgeführt.

[3]) Chem. Kristallographie 1908.

Tabelle 25. Pulverdiagramme der drei Oxyde. (Aufgenommen mit Eisenstrahlung, 30 bis 30 Kilowatt, 5 bis 7 Milliamp., 1 Stunde. Genauigkeit der Ausmessung etwa 1%.)

Nr.	½ ϑ in Bogengraden			Intensität[1]		
	MnO_2	MnO_2 teilw. zers.	Mn_2O_3	MnO_2	MnO_2 teilw. zers.	Mn_2O_3
1	—	15·05	14·95		s. schw.	s. schw.
2	16·50	16·35	—	schw.	s. schw.	
3	18·55	18·55	—	m.	schw.	
4	—	21·20	21·05		st.	st.
5	24·25	24·05	—	m.	schw.	
6	—	24·80	24·40		schw.	schw.
7	25.95	26·00	—	s. schw.	s. schw.	
8	27·90	27;70	—	m.	s. schw.	
9	29·85	29·35	29·10	schw.	m.	m.
10	32·50	32·05	31·85	s. schw.	m.	m.
11	—	—	34·50			s. schw.
12	—	36·00	35·80		st.	st.
13	37·30	36·95	—	st	m.	
14	39·05	39·00	—	m.	s. schw.	
15	—	39·80	39·45		s. schw.	s. schw.
16	41·75	42·15	41·95	schw.	m.	m.
17	43·00	43·60	43·25	m.	m.	st.
18	44·70	44·70	44·40	m.	schw.	m.
19	—	46·05	45·75		s. schw.	schw.
20	48·50	48·25	48·05	st.	st.	s. schw.
21	—	49·35	49·40		schw.	schw.
22	—	50·95	50·60		s. schw.	s. schw.
23	51·60	52·45	51·80	s. schw.	s. schw.	s. schw.
24	53·55	53·70	—	s. schw.	s. schw.	
25	—	54·35	54·55		s. schw.	schw.
26	—	55·70	55·60		s. schw.	schw.
27	56·70	57·30	57·15	s. schw.	s. schw.	schw.
28	—	(58·50)	—		s. schw.	
29	60·00	60·20	59·75	s. schw.	s. schw.	s. schw.
30[2]	62·20	—	61·30	s. schw.		s. schw.
31	64·00	64·30	64·15	s. schw.	s. schw.	s. schw.
32	67·50	67·80	—	s. schw.	s. schw.	
33	69·75	—	—	s. schw.		
34	76·60	—	—	s. schw.		

Wie nach diesen kristallographischen Verhältnissen zu erwarten ist, erweisen sich MnO_2 und Mn_2O_3 dem Aussehen der Diagramme nach auch als strukturell deutlich verschieden. Am Mn_2O_3 sind noch keine röntgenographischen Untersuchungen vorgenommen worden. Dagegen ist für das MnO_2 (Pyrolusit gibt das gleiche Röntgendiagramm

[1]) st. = stark, m. = mittel, schw. = schwach, s. schw. = sehr schwach.

[2]) Die letzten Linien sind undeutlich und ausserordentlich schwach, so dass ein genaues Messen unmöglich war.

wie Polianit) bereits von St. John[1]) eine mögliche Struktur angegeben worden. So weit aus dem kurzen Referat hervorgeht, hat MnO_2 ein tetragonales körperzentriertes Raumgitter mit den Kantenlängen $a = 4.44$ Å und $c = 2.89$ Å. Der Elementarkörper besteht aus zwei Molekülen. Die röntgenographisch bestimmte Dichte ist 5.043. Eine Nachprüfung dieser Angaben ist nicht vorgenommen worden, da in der vorliegenden Arbeit lediglich ein Vergleich der drei aufgenommenen Diagramme geplant war[2]).

Führt man diesen Vergleich durch, so zeigt sich, dass das halb zersetzte MnO_2 lediglich sämtliche Linien des MnO_2 und Mn_2O_3 enthält bis auf wenige Ausnahmen. Das Verschwinden dieser Linien ist jedoch verständlich, da sie schon bei den reinen Komponenten nur äusserst schwach auftreten. Die Intensität der vom MnO_2 herrührenden Linien erscheint meist deutlich etwas geschwächt, während die der vom Mn_2O_3 gelieferten Linien erhalten geblieben ist.

Das partiell zersetzte MnO_2 gibt sich also als ein Gemisch der beiden Komponenten MnO_2 und Mn_2O_3 zu erkennen. Aus der Analyse berechnet sich die Zusammensetzung des Gemisches zu

$$31.4\,\%\ MnO_2$$
$$68.6\,\%\ Mn_2O_3.$$

Da sich die Mengen des MnO_2 und Mn_2O_3 ungefähr wie 1 : 2 verhalten, und das Mn_2O_3 ausserdem die äussere Schale, das MnO_2 dagegen den Kern der Substanzteilchen bildet, ist die grössere Intensität der vom Mn_2O_3 stammenden Linien leicht erklärlich. Ob die beiden Oxyde lediglich als ein mechanisches Gemisch vorliegen oder teilweise feste Lösungen bilden, lässt sich auf Grund der Röntgenbilder vorläufig nicht entscheiden.

Zusammenfassung.

Es wurde die thermische Dissoziation des MnO_2 im Temperaturintervalle von unterhalb 300° bis oberhalb 500° eingehend studiert. Die verschiedenen in der Literatur zu findenden Angaben konnten sämtlich bestätigt werden, obwohl sie zum Teil sehr voneinander abweichen. Die Verschiedenheiten konnten erklärt werden.

Im einzelnen wurde folgendes gefunden:

1. Die Druckkurven sowohl wie die Röntgenaufnahmen ergeben, dass während der Zersetzung weder definierte Zwischenoxyde

---

[1]) Physical Review **21**, 389 (1923 I).

[2]) Sie ist jedoch im Leipziger Institut für Mineralogie im Gange.

noch etwa MnO auftreten. Es sind stets nur die beiden festen Phasen MnO_2 und Mn_2O_3 vorhanden.

2. Die Lage der Sauerstoffdruckkurven ändert sch in gewissen Grenzen mit der physikalischen Beschaffenheit des Oxyds. Bei sehr kompakten Substanzen (kleines Schüttvolumen) wird ein Druck von 125 mm bei etwa 530°, bei fein zerteilten Pulvern (grosses Schüttvolumen) schon bei etwa 450° erreicht. Bringt man eine kompakte Substanz durch geeignete Massnahmen auf einen höheren Zerteilungsgrad, so steigt auch der Sauerstoffdruck.

3. Für die gleiche Substanz liefert die dynamische Methode höhere Sauerstoffdrucke als die statische. Bei Verwendung der statischen Methode bildet sich rasch eine Schale Mn_2O_3 um die Teilchen, die der Nachdiffusion von Sauerstoff aus dem Innern besonders bei niedrigen Temperaturen erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Bei der dynamischen Methode kann eine derartige Störung nicht eintreten, da zur Einstellung des Druckes lediglich die an der Oberfläche befindlichen Teile beansprucht werden.

4. Umgekehrt bestimmt die Möglichkeit der Nachdiffusion von Sauerstoff ins Innere der Teilchen den Grad der Reversibilität des Vorganges. Die Reversibilität kann praktisch den Wert Null erreichen.

5. Bei Verwendung der statischen Methode erhält man im Anfang der Kurve für die gleiche Substanz und eine bestimmte Temperatur verschiedene Druckwerte, die sich jedoch sämtlich als Gleichgewichtsdrucke charakterisieren lassen. Man muss daraus schliessen, dass MnO_2 und Mn_2O_3 feste Lösungen bilden können. Da aber weder die Isothermen noch die sonstigen Druckkurven eine einfache Beziehung zwischen dem Druck und dem Zersetzungsgrad erkennen lassen, so scheint die Bildung der festen Lösungen nur in einer bestimmten Schicht innerhalb der Teilchen einzusetzen und mit sehr geringer Geschwindigkeit zu erfolgen. Die beobachteten Gleichgewichtszustände sind als sogenannte „falsche Gleichgewichte" anzusprechen.

6. Aus den gefundenen Druckkurven wurde die Wärmetönung des Zerfalls zu annähernd — 26 kcal berechnet.

7. Potentialmessungen lieferten ziemlich unsichere Werte.

Leipzig und Ludwigshafen, Oktober 1927.

Zur Photochemie des Chlors.

Von

Fritz Weigert und Manfred Nicolai.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 29. 11. 27.)

Die im folgenden mitzuteilenden, schon in den Jahren 1923 bis 1925 ausgeführten Versuche bezweckten die experimentelle Prüfung einer Hypothese, die von dem Einen von uns aufgestellt worden war[1]. Es wurde damals auf die sehr auffallende Tatsache hingewiesen, dass bei der Sensibilisierung des Ozonzerfalls durch Chlor die primär durch das Energiequant beanspruchten Moleküle des Chlor-Sensibilisators ihre Energie lediglich auf die Ozonmoleküle übertragen, selbst wenn Ozonmoleküle nur in sehr geringer Menge neben sehr viel Chlor- und Sauerstoffmolekülen bei einem Gesamtdruck des Gasgemisches von etwa einer Atmosphäre zugegen sind. Diese spezifische Wirkung wurde so zu deuten versucht, dass unter Annahme der üblichen kurzen Lebensdauer angeregter Moleküle eine häufig wiederholte isochromatische Absorption und Reemission der vom Chlor absorbierten Strahlungsart stattfindet, bis schliesslich diese Strahlung von einem reaktionsfähigen Ozonmolekül übernommen wird. Es liegt also eine innere isochromatische Fluoreszenz vor, die sich nach aussen nur dann bemerkbar machen könnte, wenn kein reaktionsfähiges Ozon mehr zugegen ist. Da auch Wassermoleküle die Vernichtung der Strahlung bewirken, war ein Nachweis dieser Fluorenszenz von aussen nur dann zu erwarten, wenn ein vollkommen trocknes, nicht mehr reaktionsfähiges halogenhaltiges Gasgemisch vorliegt.

Dass trocknes Halogen sich photochemisch anders verhält als feuchtes, wurde aus älteren Versuchen von v. Cordier[2] und Mellor[3] geschlossen, und vor allen Dingen aus den Erscheinungen beim Budde-

[1] F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 407 (1920).
[2] V. v. Cordier, Wien. Monatshefte **21**, 655 (1900).
[3] J. W. Mellor, Journ. Chem. Soc. **81**, 1289 (1902).

Effekt[1]). Es ist dies die Beobachtung, dass belichtetes Chlor oder Brom eine Dilatation zeigt, wenn das Gas noch geringe Feuchtigkeitsspuren enthält. Weitgehend getrocknete Gase zeigen aber eine viel geringere Ausdehnung, trotzdem die Strahlung fast ebenso stark in dem trocknen Gase absorbiert wurde. Diese älteren nicht sehr genauen Angaben sind in neuerer Zeit von Lewis und Rideal[2]) beim Brom in grosser Schärfe bestätigt worden. Bei der mit den modernen Hilfsmitteln sehr weitgehend durchgeführten Trocknung des Broms war überhaupt keine Ausdehnung des Gases mehr zu beobachten. Lewis und Rideal nahmen in diesem Fall ebenso wie Weigert als Erklärung eine Fluoreszenz an.

Gegen die Fluoreszenzvorstellung wurden von Frl. Kornfeld[3]) auf Grund folgenden Versuchs Einwände erhoben. Ein Quarzgefäss enthielt Kohlenoxyd und Sauerstoff, die sich bei Gegenwart von etwas Kohlenstoffoxychlorid im ultravioletten Licht zu Kohlensäure vereinigen können. Dieses Indikatorgefäss für ultraviolette Strahlung war von einem Mantelgefäss aus Glas umgeben, das Kohlenoxyd und Chlor enthielt. Das ganze System wurde dann mit sichtbarem Licht bestrahlt, wodurch im Mantel Phosgenbildung eintrat. Im inneren Quarzgefäss entstand aber keine Kohlensäure. Dieser Versuch wurde als beweisend gegen die Weigertschen Vorstellungen angenommen. Dem können wir aber nicht zustimmen, weil die Bedingungen, unter denen überhaupt nur Fluoreszenz auftreten kann, nicht erfüllt waren, da im äusseren Gefäss eine wirkliche chemische Reaktion stattfindet und das Chlor nicht extrem getrocknet war. Ausserdem wurde von Weigert immer nur auf das Auftreten einer isochromatischen Fluoreszenz und nicht von kurzwelligem Licht hingewiesen.

Vor dem Beginn der im folgenden zu beschreibenden Versuche lag noch ein unveröffentlichter Versuch Weigerts vor. Es wurde ein Bunsen-Roscoesches Chlorknallgasaktinometer konstruiert, dessen Bestrahlungsgefäss aus einem doppelwandigen Mantel aus Quarz bestand, um die Induktionsperiode möglichst zu vermeiden. Im inneren röhrenförmigen Teil des Mantels mit einem Zylinderdurchmesser von 3 cm war ein Glaszylinder mit ebenen Endflächen angebracht, der von feuchtem oder trockenem Chlor durchströmt werden konnte. Mit einer Bogenlampe konnte nun in dem inneren Chlorrohr in der Richtung

[1]) Ältere Literatur bei F. Weigert und K. Kellermann, Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 1 (1923) und auf voriger Seite unter [1]).

[2]) B. Lewis und E. K. Rideal, Journ. Chem. Soc. **128**, 583 (1926).

[3]) G. Kornfeld, Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 118 (1924).

der Achse ein intensiver Lichtstrahl mit einer Bogenlampe erzeugt werden, der so abgeblendet war, dass er die Zylinderwandungen nicht erreichte. Es liegen also hier die denkbar günstigsten Verhältnisse für den Nachweis einer im inneren Chlorrohr auftretenden Fluoreszenzstrahlung vor, die in dem äusseren konzentrischen Bestrahlungsgefäss eine Salzsäurebildung bewirken musste. Die Versuche zeigten eine deutliche Chlorwasserstoffbildung bei Verwendung von Chlor, das mit Phosphorpentoxyd getrocknet war. Sie sind aber noch nicht zahlreich genug, um den Effekt als vollkommen sicher erscheinen zu lassen. Bei immer weiter gesteigerter Empfindlichkeit des Chlorknallgasgemisches wurde schliesslich das Quarzgefäss durch eine Explosion zersört. Eine Wiederholung ist beabsichtigt.

Wir versuchten dann einen anderen etwas weniger empfindlichen Nachweis der sekundären Fluoreszenz trockenen Chlors unter Anlehnung an den schon erwähnten älteren Versuch Mellors. Mellor untersuchte ein empfindliches Chlorknallgasgemisch in einem normalen Bunsen-Roscoeschen Aktinometer, dessen Bestrahlungsgefäss sich innerhalb eines mit Chlor gefüllten Kolbens von 15 cm Radius befand. Wenn das Chlor mit P_2O_5 getrocknet war, war die Salzsäurebildung etwas stärker als mit feuchtem Chlor im Kolben. Da nach Le Blanc[1]), von Halban und Siedentopf[2]) und nach den neuen Versuchen von Kornfeld und Steiner[3]) die Absorption von feuchtem und trockenem Chlor dieselbe ist, kann der Effekt von Mellor wohl nur durch eine Fluoreszenzstrahlung im trockenen Chlor erklärt werden.

Die Nachprüfung der wenigen Versuche Mellors[4]) liess sehr grosse Schwierigkeiten voraussehen, da der etwa 15 Liter Chlor enthaltende äussere Kolben nur schwer mit weitgehend getrocknetem Chlor gefüllt werden konnte, und da ausserdem das Einführen des Bestrahlungsgefässes des Aktinometers nur mit grossen Gummistopfen möglich war, die bei ihrer Angreifbarkeit durch Chlor leicht unkontrollierbare Verunreinigungen des Chlors verursachen können.

Es wurde deshalb von der Mellorschen Versuchsanordnung abgegangen und eine andere Anordnung gewählt, die den erwarteten Effekt noch genauer zu untersuchen erlaubt. Das Schema ist aus Fig. 1

---

[1]) M. Le Blanc, Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 234 (1919).

[2]) H. v. Halban und K. Siedentopf, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 71 (1922).

[3]) G. Kornfeld und W. Steiner, Zeitschr. f. Physik **45**, 325 (1927).

[4]) Herr D. L. Chapman, der die Versuche Mellors gesehen hat, teilte dem Einen von uns (W) in freundlicher Weise mündlich mit, dass sie ihm nicht vollkommen sicher erschienen.

zu ersehen. Die Belichtung des Bestrahlungsgefässes *A* eines Bunsen-Roscoe-Aktinometers konnte durch die Lichtquelle *L* in einem eng ausgeblendeten Strahlenbündel stattfinden. In den Strahlengang konnte ein Chlorfilter *Cl* an verschiedenen Stellen I oder II eingeschaltet werden. Die Abschlussplatten des Chlorfilters hatten einen so grossen Durchmesser, dass sie in allen Stellungen das ganze Strahlenbündel aufnehmen. Da nun das in trockenem Chlor etwa auftretende Fluoreszenzlicht das Chlorfilter zu einer sekundären Lichtquelle macht, ist zu erwarten, dass ihre Wirkung auf das Chlorknallgas in der nahen Stellung *I* grösser ist als im grösseren Abstand *II*.

Fig. 1.

Die Stärke des direkten Erregungslichtes und seine Absorption durch das Chlorfilter mussten so abgestimmt werden, dass am Aktinometer eine etwa durch das sekundäre Streulicht auftretende Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit noch sicher nachweisbar war. Wir wählten eine Schichtdicke des Chlorfilters von 20 cm, welche nach den Messungen von v. Halban und Siedentopf durch Chlor von Atmosphärendruck die in der Tabelle 1 angegebenen Werte für I/I_0 in Prozenten für die Quecksilberlinien ergab.

λ	546	436	405	366 $m\mu$
$I/I_0 \cdot 100$	99·6	3·3	0·24	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-23}$ %

Da *Hg* 546 bei den erforderlichen schwachen Belichtungen keine merkliche Salzsäurebildung bewirkte, kommen für die Reaktion nur die blauen und in geringem Masse die violetten Liniengruppen des *Hg*-Bogens bei 436 und 405 $m\mu$ in Betracht, da *Hg* 366 vollkommen von Chlor und die weiteren ultravioletten Linien vom Glas absorbiert wurden.

Die Lichtquelle *L* war eine Quarzquecksilberlampe für 110 Volt, die in einem vollkommen lichtdichten Kasten aufgestellt war (Fig. 1). 5 mm vor dem Brennerrohr war eine Blende B_1 von 1 mm Durchmesser an-

gebracht, aus der das Licht durch ein innen geschwärztes 20 cm langes Rohr mit der Innenblende B_2 hindurch die Blende B_3 von 0·6 cm Weite passierte. Auf dem Bestrahlungsgefäss A in 1·20 m Abstand hatte das Lichtbündel dann einen Durchmesser von etwa 3 cm.

Als Chlorfilter dienten 20 cm lange, 3·6 cm weite Glasrohre, deren umgelegte und geschliffene Ränder mit aufgeschliffenen Spiegelglasplatten verschlossen waren, die mit dem chlorbeständigen Perchlornaphthalin („Perna“ der Auergesellschaft, Berlin) aufgekittet wurden. Das Chlor wird aus Salzsäure mit Kaliumbichromat entwickelt, passiert dann eine Waschflasche mit Wasser und 2 Spiraltrockenflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und schliesslich ein Rohr mit P_2O_5. Dann tritt es in das Absorptionsrohr ein und durch eine Schwefelsäurewaschflasche in den Absorber. Nach der Füllung wurde vor dem P_2O_5-Rohr und hinter dem Filterrohr abgeschmolzen, so dass das Chlor dauernd mit dem Trockenmittel in Berührung blieb. Ein zweites Rohr wurde mit schwefelsäuretrockenem Chlor ohne weitere Trocknung, ein drittes und viertes unter Einschaltung einer Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, so dass 4 Rohre mit zunehmendem Wasserdampfpartialdruck untersucht werden konnten.

Filter I	$<$ 0·15 mm,	Filter II	0·15 mm,
Filter III	8·5 „	Filter IV	12·3 „

Das Bunsen-Roscoe-Aktinometer war von der normalen Art. Das Bestrahlungsgefäss war eine flache Dose von 9 cm Durchmesser, etwa 1·5 cm Dicke und einem Volumen von 95 cm³, die mit 30 cm³ Absorptionswasser gefüllt war. Eine Bewegung des Wasserindex in dem Manometerrohr um 1 cm entsprach nach der Kalibrierung einer Bildung von 0·06 cm³ Salzsäure. Das Chlorknallgas wurde elektrolytisch in einer Flasche von 6 Liter Inhalt entwickelt, dessen Verschlusskork mit den Elektroden und den Gasableitungen mit Perna von innen und aussen überzogen war. Als Elektroden wurden alte gebrauchte Platten aus Leclanché-Elementen verwendet, die nach den Angaben von Bunsen und Roscoe durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure und Ausglühen vorpräpariert waren. Nach Überwindung der üblichen Schwierigkeiten bei den Vorversuchen konnte die Chlorknallgasbildung mit dieser Anordnung wochenlang ohne Störung durchgeführt werden.

Das ganze eigentliche Aktinometersystem mit Messrohr befand sich in einem grossen Wasserbad, in dem auch ein etwa 2 Liter fassendes Kompensatorgefäss stand, mit dem das Ende des Messrohrs hinter der Kugel mit dem Sperrwasser durch einen Dreiweghahn verbunden werden konnte. Die Bewegungen des Index im Messrohr wurden daher weder durch Temperatur- noch Barometerschwankungen gestört. Bei der Neufüllung des Aktinometers mit Chlorknallgas kann dieses und der Kompensator mit dem Absorber verbunden werden.

Der Gang der Versuche war nun im allgemeinen der folgende: Zunächst wurde nach jeder Neufüllung des Aktinometers das Gasgemisch mit einer kleinen Glühlampe, die mit 0·6 Amp. und 6 Volt an einer Akkumulatorenbatterie konstant brannte, induziert. Wenn das Gas einige Tage und Nächte ununterbrochen durch das System hindurchgeleitet war, war die Induktionsperiode schnell überwunden, und man erhielt immer wieder Indexbewegungen derselben Grössenordnung von etwa 2 cm/Min. bei einem Abstand der Prüflampe von 1 m. Nach

einer rohen Schätzung der Lichtausbeute der Glühlampe entsprach dies einem Güteverhältnis nach E. Warburg $\varphi/p = 2{\cdot}8 \cdot 10^4$. Die Empfindlichkeit ist also sehr gut und liegt in der Grössenordnung der von Frl. Kornfeld und Müller[1]) gemessenen.

Dann wurden die eigentlichen Messungen mit der Quecksilberlampe in verschiedenem Abstand der Endplatte des Chlorfilters von der Vorderfläche des Aktinometers ausgeführt. Bei den Vorversuchen wurde ein altes Chlorfilter verwendet, das 7 Jahre vorher von Le Blanc (loc. cit.) in der Arbeit mit Andrich und Kangro zur Bestimmung der Chlorabsorption benutzt worden war. Es hatte eine Länge von 20 cm, war mit schwefelsäuretrockenem Chlor gefüllt und mit aufgeschliffenen Quarzplatten mit Paraffindichtung verschlossen.

Die Ergebnisse dieser Vorversuche waren unerwartet, da bei einer Verkleinerung des Abstandes von 60 auf 5 cm eine Verringerung der Salzsäurebildung auf etwa 60%, verglichen mit der Reaktionsgeschwindigkeit bei grossem Abstand, eintrat. Nach den Ausführungen auf S. 270 wurde gerade das Gegenteil, eine Vergrösserung der Geschwindigkeit durch sekundäres Streulicht, erwartet. Es zeigte sich jedoch bald, dass sich die Verschlussplatten des alten Chlorrohres mit Tröpfchen bedeckten, die wahrscheinlich auf Verunreinigungen durch das Paraffin zurückzuführen sind. In der Folge wurden dann nur die neu gefüllten Chlorfilter verwendet.

Hierbei wurde am Anfang und Schluss einer jeden Versuchsserie, bei der sich der Index über das ganze Messrohr bewegte, eine Messung mit der Quecksilberlampe ohne das Chlorfilter ausgeführt, um etwa vorkommende Veränderungen in der Empfindlichkeit des Gasgemisches zu eliminieren. Da ausserdem die Bewegung des Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillare niemals vollkommen gleichmässig ist, musste häufig der Abstand des Chlorfilters variiert werden. Wichtig ist, wie sich dann die Reaktionsgeschwindigkeit nach einer Abstandsveränderung verändert. Ein solcher typischer Versuch, der mit dem Chlorfilter I ausgeführt war, bei dem das Gas 3 Monate lang mit Phosphorpentoxyd in Verbindung gestanden hatte, ist in der Tabelle angegeben. In der ersten Spalte ist mit 0 die Messung ohne das Chlorfilter angegeben, während die Zahlen 40 und 5 den Abstand der Endplatte vom Bestrahlungsgefäss in Zentimeter bedeuten. In der zweiten Spalte steht die Dauer der Belichtung und in der dritten die Bewegung des Index pro Minute.

---

[1]) G. Kornfeld und H. Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 272 (1925).

0	12·1 Sek.	10	cm/Min.
40	11·5 Min.	0·087	„
40	11 „	0·091	„
5	14·5 „	0·069	„
5	13.5 „	0·074	„
40	7·5 „	0·134	„
40	8·5 „	0·125	„
5	12·5 „	0·080	„
5	12 „	0·084	„
40	8 „	0·125	„
40	10 „	0·100	„
5	15·5 „	0·065	„
5	15 „	0·067	„
40	10 „	0·100	„
40	10·5 „	0·095	„
5	16·5 „	0·060	„
5	16·5 ..	0·060	„
0	12·6 Sek.	9·55	„

Aus dem Versuch geht, trotzdem diesmal die Verschlussplatten vollkommen klar blieben, hervor, dass auch hier, wie bei dem Vorversuch, bei kleinerem Abstand die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner war als bei grösserem. Dasselbe qualitative Resultat in derselben Grössenordnung wurde in zahlreichen weiteren Versuchen mit etwa 40 Variationen des Abstands des Filters I, und bei etwa 30 Variationen des Abstands von Filter II immer wiedergefunden. Bei den Filtern III und IV trat Tröpfchenbildung auf den Verschlussplatten auf, so dass sie nicht weiter untersucht wurden.

Die beschriebene Erscheinung, welche gleichbedeutend mit einer Verminderung der Absorption des Chlors in der Nähe der Lichtquelle ist, ist so erstaunlich, dass der Verdacht berechtigt ist, dass sie durch irgendwelche Fehler in der Aufstellung des Chlorfilters vorgetäuscht ist. Dies war zunächst allerdings nicht wahrscheinlich, weil die Verschiebungen auf einer parallel der Achse des Strahlenbündels justierten optischen Bank stattfanden. Bei nicht genauer Parallelität wäre eine teilweise Abvignettierung des Lichtbündels im grossen Abstand von der Lichtquelle möglich, die natürlich den Effekt erklären könnte.

Es wurden deshalb einige Kontrollversuche ausgeführt, bei denen ein den Chlorfiltern entsprechendes Luftrohr in derselben Weise in den Strahlengang eingeschaltet und in seinem Abstand variiert wurde. Die Strahlung der Lampe musste bei diesen Versuchen durch einen Goldberg-Graukeil abgeschwächt werden, um Indexverschiebungen in der Grössenordnung wie bei den Chlorversuchen zu erhalten. Das Ergebnis von etwa 20 Variationen des Abstands war, dass die Index-

verschiebung bei weitem und nahem Abstand des Luftrohres innerhalb der Versuchsfehler dieselbe war.

Zur weiteren Kontrolle wurde das Filterrohr mit einer 0·0025% wässrigen Lösung von Kaliumchromat gefüllt, die nach den Messungen von v. Halban und Siedentopf (loc. cit.) die blaue Quecksilberliniengruppe ungefähr in derselben Weise schwächte wie das Chlor in 20 cm. Auch hier wurde bei etwa 15 Variationen des Abstands des Chromatfilters innerhalb der Versuchsfehler dieselbe Indexverschiebung beobachtet.

Auf Grund der beschriebenen Versuche und Kontrollen kann man nun sagen, dass unter den Bedingungen unserer Versuchsanordnung tatsächlich die Absorption des Chlors mit der Vergrösserung des Abstands von der Lichtquelle wächst. Auf der anderen Seite schliesst aber dieser beobachtete neue Effekt es aus, die beabsichtigten Versuche über die Fluorezenz-Streustrahlung in trockenem Chlor in dieser Anordnung auszuführen. Da nämlich die wahrscheinlich nur geringe Wirkung auf das Aktinometergefäss in der entgegengesetzten Richtung wie die gefundene liegen musste, ist sie nicht mit Sicherheit nachzuweisen.

Was nun die neue Erscheinung anzeigt, ist zunächst nicht mit Sicherheit zu sagen. Wir schlagen bis zum Vorliegen weiterer Versuche die folgende Deutung provisorisch vor. Nach der in Fig. 1 angegebenen Versuchsanordnung haben wir keinen wirklich parallelen Strahlengang, sondern einen schlanken Strahlenkegel, dessen Spitze in der Blende B_1 und dessen Basis im Bestrahlungsgefäss liegt. Geometrisch wird der Kegel durch die verschiedene Stellung des Chlorrohres nicht verändert. Die totale das Bestrahlungsgefäss treffende Strahlungsenergie bleibt also unverändert, wie auch direkt die Versuche mit dem Luft- und Chromatfilter zeigen, in dem das Licht in derselben Weise wie im Chlor geschwächt wird. Aber die Strahlungsdichte innerhalb des Kegels ist bei geringem Abstand von der Strahlenquelle eine grössere wie in grossem Abstand. Wenn man die durchaus berechtigte Annahme macht, dass durch den primären Absorptionsakt im Chlor dieses als solches verschwindet, aber natürlich in einer Folgereaktion regeneriert wird, so stellt sich ein stationärer Zustand der Chlorkonzentration innerhalb des Strahlenkegels ein, der in grösserem Abstand grösser ist als in der Nähe der Lichtquelle. Überraschend ist nur die Stärke des Effektes, da bei extremen Variationen des Abstands von 5 bis 65 cm von dem Bestrahlungsgefäss sich die Lichtdichte nur wie $^1/_{16}$ bei unserer Anordnung änderte. Dabei veränderte sich die austretende Lichtintensität etwa wie 60 zu 100. Man kann also folgern, dass wenn man durch Chlor Strahlung hindurchleitet, das Lambertsche Gesetz ungültig wird,

weil sich infolge der Absorption die Strahlungsdichte von Schicht zu Schicht ändert.

Es lassen sich natürlich eine Reihe von Versuchsanordnungen ersinnen, um dieses Resultat auf unabhängige Weise zu prüfen. So kann man das Chlorfilter von der Seite durch eine zweite starke Lichtquelle erregen und die Absorption im erregten und unerregten Zustand messen. Die Schwierigkeiten, welche durch falsches Licht bei der Messung mit einem empfindlichen Anzeigeinstrument (Chlorknallgasaktinometer, lichtelektrische Zellen usw.) hineinkommen, werden wohl überwunden werden können.

Der beobachtete Effekt steht im Widerspruch zu den sehr exakten lichtelektrischen Messungen am Chlor durch v. Halban und Siedentopf (loc. cit.), bei denen sich eine sehr gute Bestätigung des Lambert-Beerschen Absorptionsgesetzes ergab. Doch scheinen die Widersprüche nur quantitativer Natur zu sein. Denn bei diesen Versuchen wurde die Strahlung durch einen nicht sehr lichtstarken Monochromator mit engen Spalten weitgehend geschwächt. Ausserdem trat nur die eigentliche Messstrahlung durch das Chlorrohr hindurch, während bei uns die unzerlegte Strahlung, die noch die violetten und ultravioletten Strahlen enthielt, in das Chlorfilter eintrat. Die Strahlungsdichte war also in den Versuch bei v. Halban und Siedentopf sicher sehr viel geringer als bei uns, so dass der Effekt nicht mehr messbar war.

Die neuen Beobachtungen zeigen aber, dass man bei der theoretischen Behandlung photochemischer Chlorreaktionen vorsichtig sein muss, da bei ihnen das Lambertsche Gesetz stillschweigend immer als gültig vorausgesetzt wurde. Der Effekt trat ein in schwefelsäuretrockenem Chlor, mit dem sowohl die Chlorknallgasreaktion als auch die sensibilisierte Ozonzersetzung in ganz normaler Weise verläuft. Dass er auch bei dem nur mit Phosphorpentoxyd getrocknetem Gas auftritt, beweist natürlich noch nichts für ein absolut trockenes Chlor, wie es Coehn[1]) benutzt hat, bei dem die photochemische Chlorwasserstoffbildung erst im ultravioletten Licht erfolgt.

Was nun das in der Einleitung erwähnte Hauptproblem betrifft, so konnte auch durch die neuen Versuche keine Entscheidung für oder gegen die isochromatische Fluoreszenz belichteten Chlors getroffen werden. Die am Beispiel der Chlor-Ozonzersetzung erwähnte Erscheinung, dass die Energie nur auf die reaktionsfähigen Molekülarten über-

[1]) A. Coehn und H. Tramm, Ber. d. D. Chem. Ges. **56**, 458 (1923); H. Tramm; Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 386 (1923).

tragen wird, ohne bei den sehr zahlreichen Zusammenstössen mit anderen Molekülarten in Form von kinetischer Translationsenergie verloren zu gehen, ist also noch nicht erklärt. Eine Lösung dieses Problems erscheint besonders wichtig, weil dieselbe Erscheinung sehr häufig bei photochemischen Vorgängen auftritt. Hierzu gehören besonders die sensibilisierten Vorgänge in Lösungen, bei denen die Lösungsmittelmoleküle die schliessliche Energieübertragung auf die reaktionsfähigen Molekülarten scheinbar garnicht beeinflussen. Als Beispiele seien die Reaktionen des Chlors mit dem Trichlorbrommethan von Noddack[1] und Grüss[2] und die Bromierung des Maleinsäureesters durch Eggert[3] erwähnt, bei denen gleichfalls auf die Schwierigkeit einer Deutung hingewiesen wurde. Analoge Erscheinungen bei Lichtreaktionen, an denen Halogene nicht beteiligt sind, sollen demnächst besprochen werden.

Die Versuche zum Nachweis der Fluoreszenzstrahlung in derartigen Fällen sollen fortgesetzt werden, und besonders der auf S. 268 erwähnte Versuch muss wiederholt werden. Es soll jedoch nicht unterlassen werden, schon jetzt darauf hinzuweisen, dass gerade das Ausbleiben des Buddeeffektes, das am deutlichsten für das Auftreten einer Strahlung bei vollkommen getrocknetem Halogen zu sprechen scheint, wohl auch eine andere Deutung zulässt. Dies geht aus den erwähnten schönen Versuchen von Lewis und Rideal hervor. Die Versuchsanordnung war so, dass eine in einem Wasserbad befindliche Zelle mit Brom belichtet wurde. Die Ausdehnung und Druckvergrösserung bei Einstrahlung wurde nun durch den Ausschlag eines Manometers bei dauernder Bestrahlung mit bestimmter Intensität gemessen. Diese Druckzunahme entspricht also einem stationären Zustand, der durch die Erwärmung im Innern der Gasmasse und die Ableitung der Wärme an das Aussenwasser durch die Gefässwände bedingt wird. Alle beschriebenen Erscheinungen bei Veränderung der Versuchsbedingungen (Temperaturerhöhung des Wassers, Einführung eines Deckglases im Innern der Zelle, usw.) lassen sich durch die Berücksichtigung des stationären Zustandes zwanglos etwas anders deuten, als es die Verfasser getan haben. Das Verschwinden der Dilatation in den weitgehend getrocknetem Halogen kann man nun so erklären, dass innerhalb der Gasphase nur vollkommen elastische Stösse vorkommen, und dass erst beim Auftreten auf die Gefässwand das absorbierte Energiequant in thermische Energie umgewandelt wird, die dann sofort an das Aussenwasser abgeleitet wird. Es sind Ver-

[1] W. Noddack, Zeitschr. f. Elektrochemie 27, 359 (1921).
[2] H. Grüss, Zeitschr. f. Elektrochemie 29, 144 (1923).
[3] J. Eggert, Physik. Zeitschr. 24, 504 (1923).

suche im Gange, um diese Vorstellung, die natürlich in zahlreiche andere Lichtreaktion hineinspielen würde, direkt experimentell zu prüfen.

Anmerkung. Die im Vorstehenden besprochenen Versuche sind ausführlich in der Dissertation von Nicolai (Leipzig, 1925) beschrieben, die allerdings nur in wenigen geschriebenen Exemplaren vorhanden ist. In dieser Arbeit wurde auch eine andere Erscheinung am Chlor beschrieben: Bei den ersten Versuchen mit dem Chlorfilter I zeigte sich, dass mit zunehmender Belichtungszeit die Absorption sehr stark anstieg, so dass der Aktinometerindex allmählich zum Stillstand kam. Sie wurde deshalb als ein „Bremseffekt" bezeichnet. Nach einem Aufenthalt des Rohres im Dunkeln war die Absorption im Anfang wieder geringer, um schnell bei der Durchstrahlung wieder anzuwachsen. Das Aktinometer behielt während der Zeit seine Empfindlichkeit, so dass die Ursache der Erscheinung im Chlorfilter liegen musste. Als nach mehreren Monaten der Bremseffekt wieder untersucht werden sollte, trat er weder bei demselben Chlorfilter, noch bei anderen Rohren auf. Es scheint daher, dass eine Verunreinigung unbekannter Art vorlag, die vielleicht vom Phosphorpentoxyd aufgenommen wurde.

Zusammenfassung.

Es wurden einige Versuchsanordnungen zum Nachweis einer isochromatischen Fluoreszenz in vollständig trockenem und reinem Chlor diskutiert. Als Anzeigeinstrument für diese Strahlung wurde ein Bunsen-Roscoesches Aktinometer verwendet, das in einem engen Strahlenkegel mit der Quecksilberlampe belichtet wurde. In den Strahlengang konnte ein Chlorfilter an verschiedenen Stellen eingeschaltet werden. Die erwartete Vergrösserung der Salzsäurebildung durch die Streustrahlung, wenn das Chlorfilter nahe vor dem Bestrahlungsgefäss stand, trat nicht ein. Dagegen wurde der entgegengesetzte Effekt gefunden, dass eine grössere Lichtintensität durch das Aktinometer angezeigt wurde, wenn das Chlorfilter sich in der Nähe der Lichtquelle befand. Da der Effekt durch verschiedene Kontrollen sicher gestellt werden konnte, wurde der Schluss gezogen, dass für belichtetes Chlor bei genügender Lichtstärke das Lambertsche Gesetz nicht gültig ist. Das Auftreten der Fluoreszenzstrahlung ist also mit diesen Versuchen nicht zu erweisen. Bis zum Vorliegen weiteren experimentellen Materials wird auf Grund von Beobachtungen am Buddeeffekt in trockenem Brom neben der Fluoreszenzhypothese eine andere Erklärungsmöglichkeit der Erscheinungen diskutiert.

Über die Thixotropie von Gelatinelösungen.

Von

H. Freundlich und H. A. Abramson[1]).

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 11. 27.)

Unter Thixotropie versteht man die Erscheinung, dass bei konstanter Temperatur Gele durch blosse mechanische Einwirkungen, wie Schütteln u. dgl., zu Solen verflüssigt werden; das so entstandene Sol erstarrt in der Regel nach einiger Zeit von neuem zu einem Gel. Die Erscheinung wurde zunächst an konzentrierten Oxydsolen (solchen des Eisenoxyds, Aluminiumoxyds u. a.) bei Gegenwart geeigneter Salzkonzentrationen beobachtet[2]). Nach neueren Versuchen sind aber auch die Sole organischer Stoffe, z. B. solche von Dibenzoylcystin thixotrop[3]). Nun hatten wir in einer früheren Arbeit[4]) die merkwürdige Erscheinung gefunden, dass sich die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit mikroskopisch sichtbarer Teilchen in Gelatinesolen nicht merklich ändert, während das Sol zum Gel erstarrt. Ohne hier auf die Einzelheiten der Erscheinung einzugehen, sei nur bemerkt, dass man zu der Anschauung gedrängt wurde, dies aussergewöhnliche Verhalten sei mit einer Thixotropie der Gelatinelösung verknüpft. Diese liess sich in der Tat nachweisen, wie früher schon kurz geschildert wurde. Es schien der Mühe wert, diese Beobachtungen ausführlicher mitzuteilen und noch einige weitere Versuche und Folgerungen daran anzuknüpfen.

Die Thixotropie der Gelatinelösungen lässt sich einfach folgendermassen nachweisen. Lichtfiltergelatine (Agfa) wird in der entsprechenden Wassermenge bei 45° gelöst, die entstehende Lösung in fliessendem

---

[1]) Untersuchung, die der eine von uns als Stipendiat der Medizin des National Research Council (U. S. A.) ausgeführt hat.

[2]) Szegvari und Frl. Schalek, Kolloidzeitschr. **32**, 318 (1923); **33**, 326 (1923); Freundlich und Rosenthal, Kolloidzeitschr. **37**, 129 (1925); Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 463 (1926); Freundlich und Bircumshaw, Kolloidzeitschr. **40**, 19 (1926).

[3]) Noch unveröffentlichte Versuche von Albu und Zocher.

[4]) Freundlich und Abramson, Zeitschr. f. physik. Chemie **128**, 25 (1927).

Wasser auf Zimmertemperatur schnell abgekühlt und je 10 cm³ der Lösung möglichst rasch in gewöhnliche Reagensgläser (von 15 mm Durchmesser) gefüllt. Eine 8%ige Lösung erstarrt sofort zum Gel und auch beim stärksten Schütteln lässt sich keine Thixotropie nachweisen. Eine 4%ige Lösung braucht etwa 2 Minuten, bis sie zum Gel verfestigt ist. Wenn man sie dann stark schüttelt, wird sie wieder flüssig und erstarrt nach 5 Minuten von neuem zum Gel. Hier haben wir also unverkennbar ein thixotropes Verhalten. Wartet man merklich länger als 2 Minuten mit dem Schütteln, so wird das Gel so fest, dass der Nachweis der Thixotropie bald nicht mehr gelingt. Dies ist die Ursache, weshalb diese Erscheinung an Gelatinelösungen den Beobachtern anscheinend allgemein entgangen ist. Man muss eben bei gegebener Konzentration eine bestimmte Zeit abpassen, in der man die Thixotropie gerade erkennen kann. Wartet man nur ein wenig länger, so ist das Gel schon so fest, dass es sich in der üblichen Weise nicht mehr verflüssigen lässt. In dem eben erwähnten Fall einer 4%igen Lösung liess sich, wie gesagt, eine Probe glatt nach 2 Minuten durch kräftiges Schütteln verflüssigen. Bei einer zweiten, sonst völlig gleich behandelten Probe hatte man aber 7 Minuten gewartet, und nun gelang es auch durch das kräftigste Schütteln nicht mehr, das thixotrope Verhalten nachzuweisen. Je verdünnter das Gel, um so länger ist die Zeit, nach der man es noch thixotrop verflüssigen kann. Tabelle 1 enthält eine Übersicht über die Zeiten, nach denen sich Gele verschiedener Konzentrationen verflüssigen lassen und in denen sie dann wieder erstarren.

Tabelle 1. Thixotropie von Gelatinelösungen verschiedener Konzentration.

Gehalt in Prozent	Zeit (in Minuten) bis zur ersten Gelatinierung	Bemerkung über die Thixotropie	Zeit (in Minuten) bis zur Wiederverfestigung
1	300	Wird durch Schütteln verflüssigt	> 90
2	15	„ „ „ „	30
7	2	„ „ „ „	5
8	sofort	Wird durch Schütteln nicht verflüssigt	—

Nun liess sich auch bei stärker gealterten Gelen mit geeigneten Mitteln eine Thixotropie feststellen. Auf dem Boden eines Reagensglases von 3 cm Durchmesser und 40 cm Länge befand sich in einer 2%igen Gelatinelösung eine Bleikugel mit einem Durchmesser von

1 cm, die mit einer Schicht von Kanadabalsam umhüllt war. Man liess die Gelbildung 2 Tage lang ungestört bei 20° vor sich gehen, so dass die Kugel unbeweglich im Gel festgehalten lag. Wenn man nun äusserst stark schüttelte, so gelang es, die Kugel durch das Gel hindurchzudrängen und es dadurch etwa zur Hälfte zu verflüssigen. Die Kugel fiel unmittelbar nach dem Verflüssigen mit einer Geschwindigkeit von 0·7 cm in der Minute durch das Sol. 15 Minuten später betrug die Geschwindigkeit 0·33 cm in der Minute, 33 Minuten später 0·08 cm in der Minute und nach 45 Minuten war das Sol praktisch wieder zum Gel erstarrt.

Bisher hat man bei der Thixotropie fast durchweg den Grenzfall untersucht, dass man das zum Gel erstarrte Sol durch starkes Schütteln verflüssigte und die zum Wiederverfestigen erforderliche Zeit mass. Man ist aber, was fast vergessen ist, auf diese ganze Gruppe von Vorgängen durch die Beobachtung aufmerksam geworden, dass sehr zähe, konzentrierte Sole beim Fliessen durch Kapillaren merklich flüssiger werden und diese Erscheinung ist durchaus als ein thixotroper Vorgang anzusehen. Zwei Fragen verdienen in diesem Zusammenhang erörtert zu werden. Einmal, man lässt ein Sol altern und misst dann seine Zähigkeit, indem man es durch eine Kapillare fliessen lässt: wie weit nähert man sich bei dieser Behandlungsweise dem Ausgangszustand? Zweitens: Aus früheren, an langsam koagulierenden Gelatinesolen angestellten Versuchen ging hervor (siehe Fig. 4 in der erwähnten Arbeit von Freundlich und Abramson), dass die schliesslich bei höherem Geschwindigkeitsgefälle erreichte Zähigkeit für ein frisches und ein merklich gelatiniertes Sol gleich ist. Es war eine Frage, ob dies auch allgemein für andere thixotrope Sole zutrifft.

Die Versuche wurden mit dem Viskosimeter von Hess[1]) ausgeführt. Über diese Anordnung braucht hier nichts Näheres bemerkt zu werden; es genügt, darauf hinzuweisen, dass man dabei auf Grund des Durchpressens durch eine Kapillare bei verschiedenen Drucken und damit verschiedenen Geschwindigkeitsgefällen die Zähigkeit bestimmt. Ist die Flüssigkeit nur zähe, gehorcht sie also dem Poiseuilleschen Gesetz, so erhält man den gleichen Wert der relativen Ausflusszeit, also des Zähigkeitskoeffizienten η, unabhängig vom angewandten Druck. Wird aber die Flüssigkeit beim Gelatinieren auch elastisch, so ist die unter denselben Voraussetzungen gemessene relative Ausflusszeit, die

[1]) Pflüg. Arch. **162**, 187 (1915); Kolloidzeitschr. **27**, 154 (1920); siehe auch Rothlin, Biochem. Zeitschr. **98**, 34 (1919); Freundlich und Frl. Schalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 153 (1924).

allgemein als η' bezeichnet sei, nicht konstant, sondern sie sinkt mit wachsendem Druck. Die Versuche wurden folgendermassen angestellt. Zuerst wurde η' über einen grösseren Druckbereich im frischen Sol bestimmt; die Abweichung des η' von der Konstanz war meist gering. Dann liess man das Sol eine gegebene Zeit altern und prüfte in genau derselben Weise die Zähigkeit von neuem. Die Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz waren jetzt erheblich, das Sol war merklich elastisch. Wiederholte man diese Messung unmittelbar darauf, so waren die Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz noch erkennbar, aber deutlich kleiner, die η'-p-Kurve lag der des frischen Sols viel näher. Man erreicht also durch ein derartiges Pressen durch eine Kapillare zwar nicht völlig den Ausgangszustand, kommt ihm aber recht nahe. Die Tabellen 2, 3 und 4 enthalten derartige Versuchsreihen an Lösungen von Gelatine, Benzopurpurin und Dibenzoylcystin. Die Ergebnisse der Tabelle 3 sind bildlich in Fig. 1 wiedergegeben; hier bezieht sich Kurve 1 auf das frische, 2 auf die erste, 3 auf die zweite Messung des gealterten Sols.

Fig. 1.

Tabelle 2.

Thixotropes Verhalten, hervorgerufen durch Fliessenlassen durch eine Kapillare. Gelatinelösung 1%ig.

p (in Millimeter Quecksilber)	η' des frischen Sols	η' des 3 Stunden lang gealterten Sols: erste Messung	η' des 3 Stunden lang gealterten Sols: zweite Messung
21	3·6	360	85
43	3·6	—	—
80	3·0	100	15
100	3·0	—	—
200	—	18	6·9
235	—	—	—
300	—	7	6·5
400	—	6·3	—

Tabelle 3.

Thixotropes Verhalten, hervorgerufen durch Fliessenlassen durch eine Kapillare. Benzopurpurinlösung 1·5%ig.

p (in Millimeter Quecksilber)	η' des frischen Sols	η' des 3 Tage lang gealterten Sols, erste Messung	η' des 3 Tage lang gealterten Sols, zweite Messung
10	3·7	23	6·0
20	3·2	5·6	3·3
40	2·6	4·4	—
60	—	—	3·1
80	2·2	3·2	—
120	—	3·0	2·7

Tabelle 4.

Thixotropes Verhalten, hervorgerufen durch Fliessenlassen durch eine Kapillare. Dibenzoylcystinlösung 0·2%ig.

p (in Millimeter Quecksilber)	η' des frischen Sols	η' des 2 Stunden lang gealterten Sols, erste Messung	η' des 2 Stunden lang gealterten Sols, zweite Messung
5·8	—	150	32
8·5	7·0	—	—
11	—	14	6·8
17	4·3	—	—
40	2·6	6·2	3·9
80	2·4	4·7	4·0
120	2·2	4·0	3·3
200	—	4·0	3·1

Es folgt aus diesen Versuchen, dass die Messung des η' gealterter Sole sehr unsicher ist. Man hat ja keine Gewähr dafür, dass nicht während des Versuches die Verflüssigung des Sols erheblich ist, und dass man schon einen η'-Wert misst, der kleiner ist als der, den man bei schonendster Behandlung beobachtet hätte.

Die Tabellen 2 bis 4 bestätigen ferner die oben erwähnte Erfahrung an Gelatinesolen, dass der bei hohen Drucken, also grossem Geschwindigkeitsgefälle, erhaltene η'-Wert für Sole verschiedenen Alters nur sehr wenig verschieden ist, ja dass vielleicht im Grunde ein gleicher Endwert des Koeffizienten η angestrebt wird.

Schliesslich sei noch kurz erörtert, wie sich diese Erfahrungen auf die Bewegung gröberer Teilchen bei ihrer Kataphorese durch Gelatinesole anwenden lassen. Ganz unabhängig davon, ob die Teilchen von einer Gelatinehülle umgeben sind oder nicht, wäre es möglich,

dass durch ihre Bewegung bei der Kataphorese das Gel erkennbar verflüssigt würde. Eine erste Versuchsreihe schien nicht dafür zu sprechen. Man liess eine 1%ige Gelatinelösung, in der Zinkstaubteilchen suspendiert waren, 3 Tage lang in der Kataphoresekammer stehen und bewegte dann die Teilchen kataphoretisch in der Kammer vielfach hin und her, ohne dass eine Änderung in der Geschwindigkeit zu beobachten war. Die für einen Weg von 25 μ benötigte Zeit schwankte regellos zwischen 6·2 und 7 Sekunden. Ein ähnliches Ergebnis wurde mit einem ebenso konzentrierten Gelatinegel im Laufe von 24 Stunden erzielt, in dem Quarzteilchen verteilt waren. Bei einem konzentrierteren Gel aber wurde eine wohl nur auf Thixotropie zurückzuführende Veränderung unverkennbar erhalten. Die Gelatinelösung war 2%ig und es waren Quarzteilchen in ihr suspendiert. Nach ½ Stunde — die Lösung war ein stark elastisches Sol — war nur eine ganz unbedeutende Veränderung zu bemerken: 50 μ wurden von einem Teilchen zuerst in 15·6 Sekunden zurückgelegt; nach der fünften Hin- und Herbewegung blieb die Zeit unverändert bei 13·4 Sekunden. Nach 1 Stunde war die Lösung ein steifes Gel und die thixotrope Veränderung recht deutlich. Von einem Anfangswert von 17 Sekunden sank die zu einer Hin- und Herbewegung nötige Zeit allmählich und erreichte einen Endwert von im Mittel 8·5 Sekunden. Noch deutlicher war die Erscheinung nach 2·5 Stunden, nach denen die Lösung ein recht steifes Gel geworden war. Die Befunde sind ausführlicher in Tabelle 5 verzeichnet; in der ersten Reihe steht die laufende Nummer des Hin- und Herganges, daneben die für ihn erforderliche Zeit.

Tabelle 5.

Thixotropie infolge von kataphoretischer Bewegung.

Gelatinegel (2%ig) nach 2·5 Stunden.

Laufende Nr. des Hin- und Hergangs	Zeit (in Sekunden), in der 50 μ durchlaufen werden	Laufende Nr. des Hin- und Hergangs	Zeit (in Sekunden), in der 50 μ durchlaufen werden
1	40	12	14
2	35	14	12·4
3	33·5	16	11·5
4	30	18	11·6
5	26	20	10·5
6	22·5	22	10·2
7	20	24	9.8
8	18	26	10·2
9	16·5	27	10·1
10	16		

Dass die Gelatinelösung gelartig geblieben war, ging daraus hervor, dass die Quarzteilchen in der gleichen Kammerhöhe blieben, also nicht sanken und dass die kleinen Teilchen keine Brownsche Bewegung zeigten. In einem steifen Gel ist also die thixotrope Wirkung durch die sich bewegenden Teilchen unverkennbar, während bei einem weicheren, weniger konzentrierten Gel diese Wirkung nicht leicht beobachtet wird, weil das an sich zu wenig feste Gel eine etwaige Änderung nicht genügend ausgeprägt zu Tage treten lässt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde nachgewiesen, dass Gelatinegele thixotrop sind; sie lassen sich durch blosses Schütteln verflüssigen, vorausgesetzt, dass man den richtigen, wesentlich von der Konzentration abhängigen Zeitpunkt abpasst. Die Gelverfestigung vollzieht sich so rasch, dass die Thixotropie unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen nicht ganz leicht nachweisbar ist.

2. Lösungen von Gelatine und auch solche von Benzopurpurin, Dibenzoylcystin u. a. lassen ein thixotropes Verhalten auch unter folgenden Bedingungen erkennen: Wenn man sie durch Altern hat „elastisch" werden lassen, d. h. wenn die Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz gross geworden sind, so lässt sich, unmittelbar nachdem das Sol durch eine Kapillare geflossen ist, ein viel geringerer Grad von Elastizität, d. h. eine viel kleinere Abweichung vom Poiseuilleschen Gesetz erkennen. Der Durchtritt durch eine Kapillare bedingt also schon eine merkliche Verflüssigung.

3. Nach den bisherigen Versuchen wird unabhängig vom Grad der Alterung sowohl von Solen der Gelatine, wie von solchen des Benzopurpurins und Dibenzoylcystins, derselbe Grenzwert der Zähigkeit bei hohen Drucken, also grossen Geschwindigkeitsgefällen, angestrebt.

4. Lässt man ein Gelatinegel von geeigneter Konzentration, das gröbere Teilchen (solche von Quarz- oder Zinkstaub) suspendiert enthält, eine bestimmte Zeit lang erstarren und unterwirft es dann der Kataphorese, so kann man an der Bewegung der Teilchen erkennen, dass das Gel durch die Bewegung bei der Kataphorese weicher wird; die Geschwindigkeit der Teilchen sinkt von einer höheren Anfangsgeschwindigkeit auf einen konstanten niedrigeren Endwert.

Beziehung zwischen Liquiduskurve und flüssiger Mischungslücke (*Fe—FeS*; *Fe—Cu*); einige rationelle Bezeichnungen der heterogenen Gleichgewichtslehre.

Von

Carl Benedicks.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 11. 27.)

1. Beziehung zwischen Liquiduskurve und flüssige Mischungslücke.

1. Einleitendes.

Gelegentlich sind verschiedene Forscher beim Untersuchen desselben binären Systems zu gänzlich abweichenden Resultaten gekommen: Einerseits ist eine vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustande beobachtet worden; andererseits wurde eine erhebliche Mischungslücke behauptet, ohne dass ein triftiger Grund der Diskrepanz angegeben werden konnte — obschon es nahe lag, einen Einfluss von Verunreinigungen zu vermuten. Als Beispiel sei das System *Fe—FeS* angeführt. Nach übereinstimmenden Untersuchungen von K. Friedrich[1]), E. Becker[2]), R. Loebe und E. Becker[3]) darf angenommen werden, dass das Zustandsdiagramm wie Fig. 1 aussieht, d. h. dass eine vollständige Mischbar-

Temp.
1500°
1000°
500°
Fe 20 40 60 80 % FeS

Fig. 1.

[1]) Metallurgie **7**, 257 (1910).

[2]) Stahl und Eisen **32**, 1017 (1912).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 77, 301 (1912).

keit im flüssigen Zustande besteht. Im Gegensatz dazu hatten W. Treitschke und G. Tammann[1]) eine recht ausgedehnte Mischungslücke (von 8 bis 80% S) beobachtet.

Als Erklärungsgrund dieses abweichenden Befundes wurde von M. Ziegler[2]) und anderen vermutet, dass ein gewisser Sauerstoffgehalt der Schmelzen für die Mischungslücke verantwortlich wäre. Diese Frage zurechtzulegen ist Zweck der nächstfolgenden Zeilen.

2. Entstehen einer Mischungslücke.

Für die betreffende Liquiduskurve des Komponenten A (Fe) charakteristisch ist der Umstand, dass sie mit steigendem Gehalt an B (FeS)

Fig. 2.

eine ausgesprochene Ausbauchung aufweist, oder dass sie einen Inflexionspunkt besitzt — wo die Tangente gegen die Konzentrationsachse geringe Neigung besitzt. Dieser Verlauf der Kurve sei in Fig. 2 bei der Kurve C_0 wiedergegeben. Gesetzt nun, dass zu den A-B-Schmelzen eine gewisse Menge eines dritten Bestandteils C hinzukommt,

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 320 (1906).

[2]) Revue de Métallurgie **6**, 459 (1909).

von dem angenommen wird, dass er in der Schmelze löslicher ist als in der festen Phase und also eine Erniedrigung der Liquiduskurve herbeiführt.

Der Betrag dieser Erniedrigung braucht keineswegs eine Konstante zu sein. Es ist wenigstens durchaus möglich, dass die Zusatzsubstanz C bedeutend löslicher ist in reinem geschmolzenen A als in den B-haltigen Schmelzen, d. h. dass die Löslichkeit von C mit steigendem B-Gehalt abnimmt. Wenn dies der Fall ist, wird der Zusatz von C (der keineswegs konstant sein braucht) nicht eine gleichmässige Erniedrigung, sondern eine Drehung der Liquiduskurve herbeiführen (wie dies für wachsende Mengen von C durch die Kurven $C\,1$ bis $C\,3$ versinnbildlicht wird). Fassen wir die Kurve $C\,2$ ins Auge: Die erfolgte Drehung würde dazu führen, dass zwischen a und b ein Minimum, zwischen b und c ein Maximum entstehen würde. Solch ein Verlauf einer Gleichgewichtskurve ist aber nicht stabil; er würde ja bedeuten, dass der Schmelzpunkt gesteigert würde durch das Hinzufügen desselben Stoffes, der sonst erniedrigend wirkt. In Analogie mit dem was bei dem Gleichgewicht zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase nach van der Waals wohlbekannt ist, wird die kontinuierliche Kurve zwischen zwei bestimmten, auf derselben Horizontale gelegenen Punkten a und c instabil; das Gleichgewicht entspricht nun dem diskontinuierlichen Kurvenzug, bei dem die Kurve abc von der Horizontale abc ersetzt wird. Dies bedeutet ja, dass bei Gleichgewicht die beiden flüssigen Phasen a und c ko-existieren, d. h. dass eine Mischungslücke zum Vorschein gekommen ist.

Bei gesteigerter Menge von C (Kurve $C\,3$) wird die Mischungslücke vergrössert (Strecke $a'c'$). Die so erhaltenen Punkte $(a', a;\ c, c' \cdots)$ gehören zu einem parabelförmigen Entmischungsgebiet KLM, dessen Höchstpunkt L einem gewissen kritischen Gehalt an C entspricht. Das Gebiet KLM bedeutet somit ein Zweiphasengebiet, das unter normalen Umständen für das System $A—B$ der Beobachtung unzugänglich ist, da die Erstarrung schon ausserhalb dieses Gebietes einsetzt, das aber von dem zugesetzten Bestandteil C zum Erscheinen gebracht wird.

Eventuell würde dieselbe, das Zweiphasengebiet enthüllende, Erniedrigung der Liquiduskurve durch erhöhten Druck erreichbar sein, wenn nämlich die Kompressibilität des geschmolzenen A dem Gehalt an B antibat wäre. Die Lage der Entmischungskurve KLM wird natürlich für verschiedenartige Zusätze C einigermassen variieren; im grossen und ganzen dürfte das Gebiet KLM als für das System $A—B$ als solches charakteristisch hingestellt werden können.

Dem fraglichen, durch einen Inflexionspunkt gekennzeichneten (und demgemäss durch eine Gleichung 3. Grades darzustellenden) Typus von Liquiduskurven dürfte es somit charakteristisch sein, dass da ein unter Umständen hervortretendes Entmischungsgebiet vorhanden ist[1].

Das Auftreten der fraglichen inflektierten Liquiduskurven ist eine in den binären Systemen nicht seltene Erscheinung. So zeigt z. B. im System *Ag—Na* die Liquiduskurve des *Ag* einen ausserordentlich deutlichen Inflexionspunkt, besitzt somit einen ausgesprochenen „Buckel". Es ist sehr bezeichnend, dass in diesem Falle nach C. H. Mathewson[2] das Vorhandensein einer Mischungslücke nicht ganz ausgeschlossen erscheint.

Vom jetzigen Standpunkt aus lässt sich voraussagen, dass ein geringer Zusatz eines Metalls, dass in geschmolzenem *Ag* leichter löslich ist als in *Na*, z. B. *Cu*, eine Mischungslücke hervorrufen wird.

3. System Eisen—Schwefeleisen.

Bezüglich des Systems *Fe—FeS*, welches zu diesen Auseinandersetzungen Anlass gab, lässt sich folgendes behaupten: Im reinen Zustande herrscht unbegrenzte, flüssige Mischbarkeit (Fig. 1); die Hingabe eines jeden dritten Körpers, der im geschmolzenen *Fe* leicht, im geschmolzenen *FeS* schwer löslich ist, wird aber eine Mischungslücke hervorrufen können.

Da Kohlenstoff eine im Eisen beinahe immer vorhandene Verunreinigung ist, welche diese Bedingung erfüllt, läge es vielleicht am nächsten zu vermuten, dass die von Treitschke und Tammann beobachtete Mischungslücke einem Gehalt an *C* zuzuschreiben wäre. Indessen erscheint solch eine Verunreinigung im Ausgangsmaterial wohl wenig wahrscheinlich. Der als im Ausgangsmaterial vorhanden angegebene Oxydgehalt, der früher als Erklärungsgrund herangezogen worden ist, kommt nach dem obigen kaum in Frage, denn Eisenoxyd ist bei weitem löslicher im flüssigen *FeS* als im flüssigen *Fe* und muss demnach der fraglichen Entmischung entgegenwirken.

Dagegen lässt sich mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit behaupten, dass ein gewisser Siliciumgehalt für die Entmischung ver-

[1]) Der Zusammenhang zwischen Liquiduskurven des fraglichen Typus und Entmischung ist von H. W. Bakhuis Roozeboom und F. A. H. Schreinemakers (Die heterogenen Gleichgewichte 111:2, Braunschweig 1913, S. 106) diskutiert worden. Vgl. auch G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamics, New York und London 1923, p. 212.

[2]) Internat. Zeitschr. f. Metallographie **1**, 51 (1911).

antwortlich ist. *Si* lässt sich mit flüssigem *Fe* in jeder Proportion mischen, dürfte aber im geschmolzenen *FeS* wenig löslich sein und erfüllt demgemäss die nötigen Bedingungen.

Nun wurden die Schmelzungen in Porzellantiegeln vorgenommen; dabei wurde besonders hervorgehoben, dass das Porzellan, welches in reduzierender Atmosphäre von *Fe* unter *Si*-Aufnahme beträchtlich angegriffen wird, von den *Fe—FeS*-Schmelzen immer sehr schnell angegriffen wurde, besonders über 1400°[1]). Es scheint somit *S* als Desoxydationsmittel, d. h. reduzierend, zu wirken, so dass *Si* dem *Fe* zugeführt wird[2]). Diese *Si*-Aufnahme muss bei den Mischungen mit niedrigerem *S*-Gehalt, die notwendigerweise bei der thermischen Analyse über 1400° erhitzt werden mussten, die stärkste sein.

Es erklärt sich also die Entmischung als das Resultat einer *Si*-Aufnahme der Schmelzen.

Gegen diesen Schluss könnte eingewandt werden, dass, wenn dies richtig wäre, eine beträchtliche Erniedrigung des Schmelzpunktes auch des reinen *Fe* stattgefunden haben müsste, während tatsächlich die (*FeS*-freie) *Fe*-Schmelze nahezu korrekten Schmelzpunkt ergab (angegeben wurde 1540°). Dabei muss aber beachtet werden, dass, wie schon hervorgehoben, *Fe* aus Porzellan *Si* nur bei einer entschieden reduzierenden Atmosphäre aufnimmt. Bei ganz geringem *FeS*-Gehalt könnten also in Porzellan gewonnene Bestimmungen annähernd richtig sein; mit wachsendem *FeS*-Gehalt ist zuerst eine symbate *Si*-Aufnahme zu erwarten, dann aber, wegen der geringen Löslichkeit von *Si* in *FeS*, eine wieder abnehmende *Si*-Aufnahme.

4. System Eisen—Kupfer.

Einen verwandten Fall stellt das System *Fe—Cu* dar, dessen Zustandsdiagramm neuerdings lebhaft diskutiert worden ist.

R. Ruer und G. Goerens[1]) hatten festgestellt, dass die gegenseitige Löslichkeit zwischen *Fe* und *Cu* in flüssigem Zustande mit steigender Temperatur abnimmt, kamen aber beim Einordnen dieses unerwarteten Befundes im Schmelzdiagramm zu einem „Realdiagramm", welches gegen die Phasenregel streitet. Um diesen — von den Ver-

---

[1]) A. a. O. S. 322.

[2]) Nach der Meinung von B. T. Allen, J. L. Crenshaw und J. Johnston (Amer. Journ. of Science [4] 33, 169 [1912]) wäre bei den Versuchen von Treitschke und Tammann der starke Angriff des Porzellans von *CO* verursacht, denn in H_2S wurde Porzellan viel weniger angegriffen; eine *Si*-Aufnahme der Schmelzen wurde jedenfalls festgestellt.

[1]) Ferrum 14, 49 (1917).

fassern anerkannten — Widerspruch zu beseitigen, nahm F. Ostermann[1]) an, dass für den flüssigen Zustand ein Entmischungsgebiet existiere, mit einem etwa 20° oberhalb der Liquiduskurve gelegenen kritischen Punkt, unterhalb dessen unbeschränkte Mischbarkeit der Schmelzen existieren sollte. Dieser Gedanke wurde von Anton Müller[2]) aufgenommen und experimentell gestützt; nach ihm würde der kritische Punkt etwa 60° über der Liquiduskurve liegen.

Gegen diese Auffassungsweise hat nun neuerdings R. Ruer[3]) kräftig opponiert; seiner Meinung nach bleibt der Widerspruch gegen die Phasenregel immer noch ungeklärt.

Folgende Auseinandersetzung erscheint deshalb angebracht.

Die allgemeine Form der betreffenden Liquiduskurve ist die oben behandelte, mit Inflexionspunkt versehene.

Nach den sorgfältigen thermischen Bestimmungen von Ruer und Goerens ist die Neigung der Liquiduskurve in der Nähe des Inflexionspunktes eine ausserordentlich geringe: Eine Zunahme des Gehalts von 35 bis 60% *Cu* erniedrigt den Schmelzpunkt um einen so geringfügigen Betrag wie 7°, d. h. eine Erniedrigung von nur 2·8° pro 10% *Cu*. Daraus erhellt, dass auch eine unerhebliche Drehung der Liquiduskurve, erhalten durch eine Verunreinigung, die in *Fe* löslicher ist als in *Cu*, genügen wird, um eine Mischungslücke hervorzurufen.

Das zugehörige Entmischungsgebiet braucht durchaus nicht, wie in den vorigen Fällen, einen nach oben abschliessenden kritischen Punkt zu besitzen, sondern mag theoretisch ebensogut einen nach unten abschliessenden kritischen Punkt besitzen, wie von Ostermann und von Müller angenommen.

Es ist aber keineswegs notwendig, dass das fragliche Entmischungsgebiet nach der Annahme dieser Forscher ganz und gar über der Liquiduskurve liegt: Es erscheint durchaus möglich, dass dies Entmischungsgebiet teilweise die Liquiduskurve überdeckt, mit anderen Worten, dass die Löslichkeitskurve XYZ (Fig. 3) die Liquiduskurve in den Punkten C und D schneidet[4]).

---

[1]) Zeitschr. f. Metallkunde **17**, 278 (1925).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **162**, 231 (1927); Mitt. a. d. K. Wilhelm Inst. f. Eisenforschung **9**, 173 (1927).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **164**, 366 (1927).

[4]) Es sei hier folgendes hinzugefügt: Der im Abschnitt 2 und 3 behandelte Fall, wo das Entstehen eines nach oben abgeschlossenen Entmischungsgebiets ohne weiteres verständlich wird, kann ja zunächst keine Gültigkeit beanspruchen in dem Falle, wo das flüssige Entmischungsgebiet nach unten abgeschlossen ist (wie XYZ in Fig. 4). Der

Das somit erhaltene, mit der Phasenregel durchaus verträgliche Diagramm stimmt, wie die Fig. 3 lehrt, ausserordentlich gut mit den darin eingetragenen, von Ruer und Goerens beobachteten Punkten überein. Einzige Abweichung, die die notwendigen Beobachtungsfehler möglicherweise überschreitet, ergibt der bei 1440° beobachtete Punkt der *Cu*-reichen Schmelze. Derselbe befindet sich aber so wenig über der Temperatur, bei der nach der Liquiduskurve eine feste, *Fe*-reiche

Fig. 3.

Phase ausgeschieden wird, dass diese Abweichung keineswegs von Belang erscheint.

Eine andere, weniger wichtige Modifikation des Diagramms, wie dies von den früheren Verfassern übernommen worden ist, liegt darin, dass in Fig. 3 der Schnittpunkt K einfach zwischen I und L angenommen wurde, während K früher stark nach rechts, nahe bei C, angenommen

Zusammenhang wird aber verständlich, wenn wir berücksichtigen, dass die Lage von XYZ durch einen Fremdzusatz vielleicht noch mehr erniedrigt werden kann als dies bei der Liquiduskurve zutrifft.

worden ist, als ob hier eine einheitlich schmelzende Verbindung vorhanden wäre, von der sonst keine Rede ist.

In dieser Gestalt dürfte das Diagramm demnach sowohl den vorhandenen thermischen Beobachtungen, wie auch der Phasenregel genügen. Die schon von Ruer und Goerens und anderen, eingehend von Müller gemachte Beobachtung, dass bei einer die Horizontale *CD* wenig übersteigenden Temperatur keine mikroskopisch festzustellende Entmischung bemerkbar ist, scheint mir, nach Ruer, dadurch erklärlich zu sein, dass die im Entmischungsgebiet entstehende, fein verteilte Emulsion bei niedrigeren Temperaturen nur sehr langsam koaguliert.

Es darf aber keineswegs angenommen werden, dass das somit gewonnene Diagramm ein ganz endgültiges ist, eine Auffassung, welche die grosse Sorgfalt der Bestimmungen von Ruer und Goerens nahe liegend machen könnte. Tatsächlich muss die gegenseitige Lage der Liquiduskurve *ABCDE* und der Entmischungskurve *XYZ* von den geringsten Verunreinigungen abhängig sein; die Figur kann nur für die fraglichen Beobachtungen strenge Gültigkeit beanspruchen. Von Ruer und Goerens wurde zwar hervorgehoben, dass die durch das Schmelzgefäss verursachte Verunreinigung (*Si*, *Al*) des an sich sehr reinen Ausgangsmetalles weniger als 0·1% beträgt[1]). Indessen wurden die für die Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeiten benutzten Proben auf rund 1600° C erhitzt, und dabei mit einem SiO_2-Rohr umgerührt, während bei den thermischen Bestimmungen eine geringere Erhitzung genügte (genaue Angabe fehlt).

Demnach erscheint es durchaus möglich, dass die Beobachtungen der Kurve *XYZ* an einem, wenn auch nur wenig, mehr verunreinigten Material gewonnen sind als diejenigen der Kurve *BCDE*. Die Lage der Kurve *XYZ* wird also voraussichtlich, je nach dem benutzten Gefässmaterial, ein wenig variieren können, und ausgeschlossen erscheint deshalb nicht, dass die Kurve *XYZ*, welche um den vorliegenden Beobachtungen so genau wie möglich Folge zu leisten als *BCD* schneidend anzunehmen ist, tatsächlich ein wenig höher liegt.

Hauptsache ist, dass ein Schneiden der beiden Kurven theoretisch durchaus möglich erscheint. Mit anderen Worten: dieser, von der vereinfachten Fig. 4 versinnlichte Fall muss als ein möglicher hingestellt werden, an der Seite des gewöhnlicheren Falles, wo der kritische Punkt des Entmischungsgebietes nach oben liegt (etwa wie in Fig. 5).

---

1) a. a. O., S. 55.

Das einzig befremdende liegt darin, dass die gegenseitige Löslichkeit — gegen die allgemeine Erfahrung — der Temperatur antibat erläuft. Für kompliziertere Substanzen (wie Triäthylamin-Wasser) ist ies indessen bekanntlich, wie von Müller hervorgehoben, vielfach eobachtet worden; dabei können ja etwa molekulare Umlagerungen ls Grund der abnormen Löslichkeitsveränderung angenommen werden. ür zwei einfache Substanzen, wie *Fe* und *Cu*, erscheint eine dertige Annahme aber sehr willkürlich.

Es sei deshalb hier hervorgehoben, dass unter gegebenen Umänden die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten um so grösser zu erwarten ist, je besser der mittlere Atombstand der reinen Flüssigkeiten übereinimmt, ganz ebenso wie die Fähigkeit weier festen Substanzen, Mischkristalle zu ilden, im allgemeinen besonders ausgeprochen ist bei nahezu ähnlichen Atombständen der festen Gitter.

A B

Fig. 4.

Geschmolzenes *Cu* besitzt bei niedgeren Temperaturen ein geringeres Atomolumen als *Fe*, aber einen wohl erhebch höheren Temperaturkoeffizienten. Also t die Möglichkeit vorhanden, dass bei geeigerter Temperatur der Volumunterschied rheblich wird, was nach diesem Gesichtsunkt ein Herabsetzen der gegenseitigen Löslichkeit herbeiführen könnte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das *Fe-Cu*-Diagramm, ie in Fig. 3 dargestellt, die Vorzüge der Auffassung von Ostermann nd Müller beibehält, ohne dabei die Beobachtungen von Ruer und oerens in nennenswerter Weise zu verletzen.

I. Einige rationelle Bezeichnungen betreffend die heterogenen Gleichgewichte.

Für die Arbeitsökonomie wichtig ist ja das Vorhandensein ratioeller, praktischer Bezeichnungen, auch wenn Neubildungen dem mehr ementar arbeitenden Lehrer unwillkommen erscheinen.

Eine durchgehende, von einer autoritativen Versammlung vorenommene Revision der verschiedenartig gewählten Bezeichnungen, ie sich heute vorfinden im Gebiete der Gleichgewichtsdiagramme, erheint deshalb als eine wichtige Aufgabe der physikalischen Chemie;

es nimmt ja die Bedeutung der Gleichgewichtsdiagramme imme schneller zu für die verschiedensten Gebiete.

Verfasser will sich hier auf einen einzigen Fall beschränken. Es kommt ja ausserordentlich häufig vor, dass man mehrwortige Aus drücke wie flüssige eutektische Mischung, festes Eutektikum usw. benutzen muss, da spezialisierte Bezeichnungen nicht vorhanden sind. Es dürfte nun gänzlich im Sinne einer rationalen chemischen Nomenklatur sein, die betreffenden Unterschiede durch den Wort schluss zu bezeichnen.

Von diesem Gesichtspunkt aus sind die folgenden Bezeichnungen gewonnen (die sich tatsächlich als praktisch erwiesen haben):

1. Eutekt**ol**: Schmelze von eutektischer Zusammensetzung.
2. Eutekt**at**: Aggregat " " "
3. Eutekt**it**: Feste Lösung von eutektoider "
4. Eutekt**oat**: Aggregat " " "

Dazu kommt noch:

5. Eutekt**atol**: Eutekt**at** dessen eine Phase noch flüssig ist.

Obschon für die vier erstgenannten Auseinandersetzungen kaum nötig erscheinen, sei daran erinnert: 1. dass **Ol**eum ja die alther gebrachte Bezeichnung für eine Flüssig keit ist; 2. die Endung **-at** dürfte in ungesuchter Weise ein Aggregat be zeichnen; 3 die mineralogische Endung **-it** gehört ja schon längst einer grosser Anzahl fester Lösungen; 4. das die En dung **-oat** von der Endung **-at** unter scheidende **o** soll an eutekt**o**id (= „fest eutektisch") erinnern, welcher glücklich gewählte Ausdruck ja weitverbreitet ist.

Fig. 5.

Betreffend 5. ist eine Auseinander setzung nötig.

Wenn im binären Diagramm Fig. 5 die Kurve *be* (wie *bd*) eine Liquiduskurve darstellt, dann ist ja *b* ein eutektischer Punkt, wo aus dem Eutektol die beiden festen Phasen *a* und *c* gleichzeitig zur Ausscheidung gelangen und dabei das Eutektat bilden.

Wenn andererseits *be* (wie dann auch *cf*) eine flüssige Ent mischungskurve darstellt, wird der Punkt *b* ja nicht als ein eutektischer bezeichnet. Er bedeutet ja in diesem Falle immer noch, dass au

der flüssigen Phase b die beiden Phasen a und c gleichzeitig zur Ausscheidung gelangen, es ist aber nun c eine flüssige Phase.

Wegen der Gleichzeitigkeit der Ausscheidung der beiden Phasen a und c auch in diesem Falle ist die entstehende Struktur aber grundsätzlich von derjenigen eines Eutektates nicht zu unterscheiden, wenigstens dann nicht, wenn die Menge der Phase c verhältnismässig gering ist (wie es am meisten der Fall ist), und die entstehende Phase c demgemäss als Tröpfchen in der festen Phase a eingeschlossen ist[1]).

Als erstes Beispiel des fraglichen fest-flüssigen Aggregates sei das System $Fe—O$ angeführt[2]). Hier entspricht der Punkt b einem Gehalt von 0·21 % Sauerstoff [nach Tritton und Hanson[3]), Ledebur fand 0·24 %]; bc stellt eine weit (nahe bis zur Zusammensetzung FeO) ausgedehnte Mischungslücke dar. Beobachtet wurde schon früher von P. Oberhoffer und K. d'Huart[4]) ein „eutektisches Auftreten der Sauerstoffeinschlüsse", „das allerdings zur Form des Diagramms im Widerspruch stehen würde, und das einen höheren Schmelzpunkt als den des Eisens für die sauerstoffhaltige Komponente verlangt"[5]). Gleicherweise gibt A. Wimmer[6]) an, dass bei den Oxydeinschlüssen „stellenweise deutlich ein eutektischer Aufbau" zu erkennen war. Sicher ist aber, dass die oxydreiche Phase (c) bei der Ausscheidungstemperatur flüssig war (und erst nach Passieren eines gewissen Punktes g erstarrt ist).

Als zweites Beispiel sei angeführt, dass im System $Fe—S—C$ ein „ternäres Eutektikum" von D. M. Levy[7]) beschrieben wurde, in dem

---

[1]) Diese grundsätzliche Ähnlichkeit ist ja eine vollständige für Zusammensetzungen die links von b (und bei b) fallen. Für Zusammensetzungen zwischen b und c besteht ja der Unterschied, dass bei der Abkühlung von höherer Temperatur eine erhebliche freie Menge der flüssigen Phase c gebildet werden kann, wodurch die Menge des bei b gebildeten festflüssigen Aggregats $a + c$ entsprechend vermindert wird. Dadurch wächst die Möglichkeit, dass die Tröpfchen c aus diesem Aggregat hinauswandern können. Einen grundsätzlichen Unterschied stellt dies aber nicht dar. Der Umstand, dass die Phase c flüssig, also vollständig isotrop ist, kann keine grundsätzliche Abweichung von der Struktur eines Eutektats herbeiführen, denn in diesem können ja, ohne von der Gleichgewichtslehre berührt zu werden, allerlei Werte der Anisotropie der Phasen vorkommen.

[2]) Vgl. C. Benedicks und H. Löfquist, Zeitschr. d. Ver. deutscher Ing. **71**, 1576 (1927).

[3]) Journ. Iron and Steel Inst. 1924, II, p. 90.

[4]) Stahl und Eisen **39**, 165 (1919).

[5]) P. Oberhoffer, Stahl und Eisen **45**, 1341 (1925).

[6]) Stahl und Eisen **45**, 73 (1925).

[7]) Journ. Iron and Steel Inst. 1908, II, p. 33.

nach einer eingehenden Diskussion zu behaupten ist, dass die dritte Phase bei der Bildung des „Eutektikums“ noch flüssig war.

Aus dem angeführten dürfte hervorgehen, dass eine Bezeichnung des fraglichen, fest-flüssigen Aggregats wünschenswert erscheinen muss. Am einfachsten erscheint es, sich dabei der beiden Endungen **-ol** und **-at** gleichzeitig zu bedienen: also etwa Eutekt**olat** oder Eutekt**atol**.

Da der erste Ausdruck sich von Eutekt**oat** vielleicht zu wenig unterscheidet, dürfte der zweite vorgezogen werden müssen.

Zusammenfassung.

1. Bei binären Liquiduskurven, welche einen Inflexionspunkt besitzen (mit geringer Neigung gegen die Konzentrationsachse), kann eine Mischungslücke hervorgerufen werden durch das Hinzukommen eines dritten Bestandteiles, welcher in der fraglichen reinen Schmelze löslicher ist als in den gemischten Schmelzen.

2. Die im System *Fe—S*, wo vollständige flüssige Mischbarkeit herrscht, seinerseits beobachtete Mischungslücke würde diesem Satz gemäss von einem Gehalt an ausreduziertes *Si* hervorrufen, nicht aber von einem *FeO*-Gehalt.

3. Ein mit der Phasenregel übereinstimmendes Diagramm des Systems *Fe—Cu* wurde gegeben, welches den vorhandenen thermischen Beobachtungen genügt.

4. Vorgeschlagen wurden die Bezeichnungen Eutektol, Eutektat, Eutektit usw., welche sich einstweilen bewährt haben als Ersatz der sonst häufig vorkommenden, umständlicheren Bezeichnungen wie z. B. eutektoide feste Lösung (Eutektit).

Die obigen Überlegungen sind wesentlich entstanden bei einer mit Bergingenieur H. Löfquist gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit betreffend Schlackeneinschlüsse.

Stokholm, Metanografiska institutet.

Oktober 1927.

Über die Schwärzungsfläche photographischer Schichten.

Von

Hans Arens und John Eggert.

(Aus dem photochem. Laboratorium der J. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft [Agfa].)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 11. 27.)

Die Sensitometrie photographischer Schichten bedient sich wie bekannt zweier verschiedener Methoden zur systematischen Feststellung der Lichtwirkung auf das untersuchte Material: Die Systeme von Hurter und Driffield[1]), Scheiner[2]) u. a. benutzen die zeitliche Variation der Belichtung bei konstanter Intensität der Lichtquelle; die Systeme von Warnecke[3]), Chapman-Jones[4]), Goldberg[5]), Eder-Hecht[6]) belichten die zu prüfende photographische Schicht in einer konstanten Zeit, während, meist unter Benutzung eines Schwärzungskeiles, die Lichtintensität variiert wird. Da, wie schon Abney[7]) fand, für den photographischen Prozess die Reziprozitätsregel von Bunsen und Roscoe nicht gilt, sondern der Zusammenhang zwischen verschiedenen Belichtungsbedingungen durch eine kompliziertere (empirische) Interpolationsformel, z. B. nach Schwarzschild[8]), geschaffen werden muss, nimmt es nicht Wunder, dass die verschiedenen genannten Systeme zu verschiedenen Ergebnissen gelangen. Ist dieser Unterschied bereits bei normaler praktischer Benutzung des photo-

---

1) Eder, Handb. d. Phot. [I] **3**, 219 (1912); V. C. Driffield, "The Hurter and Driffield Syst." (Phot. Miniature von Tennant.) November 1903.

2) Zeitschr. f. Instr.-Kunde **14**, 201 (1894).

3) Eder, Handb. [I] **3**, 226 (1912); Phot. Mittlg. 17, S. 242; Phot. Wochenb. **7**, 79 (1881).

4) Eder, Handb. [I] **3**, 222 (1912); Phot. Korr. **38**, 430 (1901).

5) Eders Jahrb. f. Phot. **24**, 226 (1910); E. Goldberg, Der Aufbau des photographischen Bildes, Halle 1925.

6) Eders Handb. [I] **3**, 208 (1912); Eder-Hecht, Ein neues Graukeilphotometer für Sensitometrie (1920).

7) Philosophical Magazine (1874). W. B. Terguson, The Photographic Researches of Ferdinand Hurter and Vero C. Driffield 1920.

8) Arch. f. wiss. Phot. S. 123 (1899); Phot. Korr. (1899); Eders Jahrb. f. Phot. (1900).

graphischen Prozesses von Bedeutung (z. B. beim Kinepositivfilm), so muss er bei der Anwendung photographischer Schichten für messende Untersuchungen unbedingt berücksichtigt werden[1]; man muss sich mit anderen Worten immer bewusst bleiben, dass eine durch Zeitvariation erhaltene Schwärzungskurve eine andere Gestalt besitzt, als eine durch Intensitätsvariation gewonnene, wobei noch zu bedenken ist, dass bei den gewöhnlich angewandten sensitometrischen Methoden die jeweils gewählten Belichtungszeiten und Lichtintensitäten meist in ganz verschiedenen Grössenordnungen liegen[2].

Streng genommen kommt man daher aus den genannten Gründen zur Charakterisierung der Eigenschaften einer photographischen Schicht durchaus nicht allein mit einer einfachen kurvenmässigen Darstellung der Schwärzungswerte aus. Da die massgebende Grösse, die Schwärzung, sowohl von der Belichtungsintensität, als auch von der Belichtungszeit also von zwei Variablen abhängt, gelangt man vielmehr sinngemäss für die abhängige Variable s zu einer räumlichen Darstellung, bei der die Grösse s durch eine Fläche wiedergegeben wird. Über die Eigenschaften dieser Fläche berichtet die vorliegende Arbeit, und zwar werden zunächst die einfachsten Annahmen über das Verhalten photographischer Schichten systematisch erörtert und anschliessend hieran ein praktisches Beispiel — die Agfa-Extra-Rapid-Platte — betrachtet. Vor allem aber soll diese Untersuchung eine Vorstudie für verwickelter liegende Fälle sein. Wie wir später sehen werden, ist bei desensibilisierten Schichten die räumliche Darstellungsweise von Schwärzungen in Abhängigkeit von Intensität und Zeit das einzige Mittel, um in die vorliegenden Verhältnisse einen anschaulichen Einblick zu gewinnen.

Zur Darstellung der Schwärzungsfläche wählen wir als Koordinaten aus ähnlichen Gründen, wie bei der sonst üblichen Darstellung von Schwärzungskurven in der Ebene nicht die Zeit t und die Intensität i selbst, sondern deren dekadischen Logarithmus $\log t$ und $\log i$.

Um ein vollständiges Bild von der Fläche zu geben, stellen wir sie einmal durch ein Modell dar, andererseits durch die Projektionen einiger den Achsen paralleler Schnitte auf eine Grund-, eine Auf- und

---

[1] Vgl. z. B. Dorgelo, Physik. Zeitschr. **26**, 756 (1925).

[2] So beträgt die Lichtintensität zur Hervorrufung der Schwelle bei einer hochempfindlichen Platte im System von Hurter und Driffield etwa 1 HK (Belichtungszeit = 0·03″), während im Eder-Hecht-System $5 \cdot 10^{-4}$ HK (Belichtungszeit = 60″) hierzu angewandt werden.

eine Seitenrissebene. Auf der Grundrissebene mit den Koordinatenachsen $\log t$ und $\log i$ erhalten wir die Projektionslinien gleicher Schwärzungen. Auf die Aufrissebene mit den Koordinatenachsen $\log t$ und s projizieren wir die Kurven gleicher Intensitäten (Zeitskalen), und endlich auf die Seitenrissebene mit den Koordinatenachsen $\log i$ und s die Kurven gleicher Zeiten (Intensitätsskalen). Um die Verhältnisse deutlicher zu gestalten, wichen wir von der üblichen Darstellungsweise der Schwärzungskurven ab. Normalerweisse wird das Massstabsverhältnis von Abszisse und Ordinate so gewählt, dass der Abstand von einer bestimmten Lichtmenge zu der 10fachen auf der Abszisse mit der gleichen Strecke gezeichnet wird, wie die Schwärzung 1 auf der Ordinate. In der Darstellungsweise der Figuren 1 bis 7 dagegen ist die Ordinate um das 2·5fache überhöht. Wir betrachten nachfolgend einige einfache Formen jener Flächen unter der Annahme bestimmter Eigenschaften der photographischen Schicht.

1. Unter der zunächst einfachsten Voraussetzung, dass die Reziprozitätsregel für die Schicht gültig ist, hat die Fläche das folgende Aussehen: Da in diesem Falle gleiche Lichtmengen (gegeben durch das Produkt it) gleiche Schwärzungen s erzeugen sollen, folgt wegen der Beziehung

$$it = \text{const.}$$

im Sinne unseres Koordinatensystems, dass die Projektionen gleicher Schwärzungen auf die $\log t$- $\log i$-Ebene Kurven der Form

$$\log i + \log t = \text{const.}$$

ergeben; dies ist die Gleichung einer Schar von parallelen Geraden, welche die $\log t$-Achse unter dem Winkel von 155° (180°—45°) schneiden (vgl. Fig. 1, Grundriss)[1]. In Fig. 2 ist die Fläche selbst abgebildet.

Aus den Fig. 1 und 2 ersieht man, dass die Schwärzungsfläche durch eine gleichförmig nach Art der normalen Schwärzungskurve gebogenen, abwickelbaren Fläche dargestellt werden kann.

Alle Schnitte senkrecht zur $\log t$-, $\log i$-Ebene parallel der $\log t$-Achse sind kongruent. Ihre Projektionen auf die $\log t$-, s-Ebene (Fig. 1, Aufriss) entsprechen ebenen Schwärzungskurven, die mit Hilfe von Zeitskalen hergestellt sind. Das entsprechende gilt für die senkrecht hierzu liegenden, den ersteren ebenfalls kongruenten Schnitte (Intensitätsskalen, Fig. 1, Seitenriss).

---

[1]) Den Massstab für die Koordinatenachsen wählen wir so, dass wir uns mit Belichtungsintensität und -zeit im Gebiete der praktischen Photographie befinden (vgl. S. 305). Den Kurven ist die Form einer normalen Schwärzungskurve zugrunde gelegt.

Fig. 1. Grund-, Auf- und Seitenriss der Schwärzungsfläche bei Gültigkeit der Reziprozitätsregel.

Fig. 2. Die Schwärzungsfläche bei Gültigkeit der Reziprozitätsregel.
S_t = Schnitt parallel der $\log t$-Achse (Zeitskala).
S_i = Schnitt parallel der $\log i$-Achse (Intensitätsskala).
S_1, S_2, S_3, Verbindungslinien gleicher Schwärzungen.

2. Im allgemeinen ist nun, wie schon in der Einleitung erwähnt, die Reziprozitätsregel nicht erfüllt, sondern der Zusammenhang zwischen Schwärzung und Belichtung wird durch ein komplizierteres Gesetz gegeben, wie ein Blick auf das praktische Beispiel Fig. 7 ergibt. Eine Zeit lang war man mit Schwarzschild der Ansicht, dass für gleiche Schwärzungen eine Gleichung von der Form

$$i t^p = \text{const.},$$

wo p (der „Schwarzschildexponent") eine von s, i und t unabhängige Konstante bedeutet. Obwohl diese Regel nur angenähert gültig ist, sie aber für kleine Intervalle von i und t in der Praxis allgemein angewandt wird, wollen wir uns unter der Voraussetzung ihrer Gültigkeit überlegen, wie dann die Schwärzungsfläche aussieht.

Die Projektionen gleicher Schwärzungen auf die $\log t$-, $\log i$-Ebene (Grundriss) ergeben eine Schar paralleler Geraden von der Form

$$\log i + p \log t = \text{const.}$$

Diese schneiden die $\log t$-Achse unter dem Winkel α, für welchen

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d \log i}{d \log t} = -p$$

gilt. Für $p = 1$ wird $\alpha = 155^\circ$ (Reziprozitätsregel),
„ $p < 1$ „ $\alpha > 155^\circ$ normaler Schwarzschildeffekt,
„ $p > 1$ „ $\alpha < 155^\circ$ „inverser" „

Die Form der Schwärzungsfläche ist mit der von Fig. 2 identisch.

In Fig. 3 ist der Fall $p = 0{\cdot}8$, $\alpha = 141^\circ$ gezeichnet; da für $p < 1$ die Projektionen gleicher Schwärzungen gegen die $\log t$-Achse stärker geneigt sind, als 155°, so folgt die bekannte Tatsache, dass für diesen Fall hohe Intensitäten eine Schwärzung in relativ kürzerer Zeit hervorrufen als geringe Intensitäten. Aus der Fig. 3 lässt sich weiter ablesen, dass, wie ebenfalls für solche Fälle bekannt ist, eine Zeitskala (Aufriss) weniger steil verläuft, als eine Intensitätsskala (Seitenriss), dagegen haben alle Zeitskalen unter sich und alle Intensitätsskalen unter sich gleiche Gradation.

3. Ist der Exponent p für eine bestimmte Schwärzung eine konstante Grösse, die jedoch für verschiedene Schwärzungen verschiedene Werte hat, so erhalten wir für gleiche Werte von s die Gleichung

$$i t^{p(s)} = \text{const.},$$

wobei durch die Bezeichnung $p(s)$ zum Ausdruck gebracht werden soll, dass p von s allein abhängt. In diesem Falle ergeben die Projektionen

Fig. 3. Grund-, Auf- und Seitenriss der Schwärzungsfläche bei Gültigkeit der Schwarzschildschen Beziehung $it^p = \text{const}$; p für alle Schwärzungen konstant.

Fig. 4. Grund-, Auf- und Seitenriss der Schwärzungsfläche bei Gültigkeit der Beziehung $it^{p(s)} = \text{const}$; p für ein und dieselbe Schwärzung konstant, aber für verschiedene Schwärzungen verschieden.

gleich
eine S

V

I
gegen
$\alpha <$
diese

V
(z. B.
durch
datio
riss S
kannt
Inten

4
und
der F
sich,
von i
Schw

I
(Grun

I
Beisp
S
poner
laufer
schil
tiente
solch
men
gilt

gleicher Schwärzungen auf die $\log t$-, $\log i$-Ebene (Fig. 4, Grundriss) eine Schar nicht paralleler Geraden von der Form

$$\log i + p(s) \cdot \log t = \text{const.}$$

Wie vorher gilt dann:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d \log i}{d \log t} = -p(s).$$

Die Projektion, für die $p(s) < 1$ ist, steht unter dem Winkel $\alpha > 155^{\circ}$ gegen die $\log t$-Achse. Für $p(s) = 1$ ist $\alpha = 155^{\circ}$. Für $p(s) > 1$ ist $\alpha < = 155^{\circ}$. In Fig. 4 ist dies durch ein Beispiel erläutert. Auch diese Fläche ist noch abwickelbar.

Wie man aus Fig. 4 leicht ersieht, haben wir den in der Praxis (z. B. bei gewissen Gaslichtpapieren) vorkommenden Fall vor uns, dass durch geringe Intensität und lange Belichtung (Aufriss S_1) steilere Gradation entsteht, als durch grosse Intensität und kurze Belichtung (Aufriss S_2). Für den anderen z. B. vom Kopieren auf Kinepositivfilm bekannten Fall laufen die Projektionskurven des Grundrisses nach höheren Intensitäten hin zusammen.

4. Bis jetzt hatten wir immer noch angenommen, dass p für ein und dieselbe Schwärzung konstant blieb, dies ist nun allgemein nicht der Fall. Behält man nämlich die Exponentialfunktion bei, so ergibt sich, dass p sowohl von s als auch von i oder, da s eine Funktion von i und t ist, die Grösse p von i und t abhängt. Für gleiche Schwärzungen gilt also die Formel:

$$i t^{p(i,t)} = \text{const.}$$

Die Projektionen gleicher Schwärzungen auf die $\log t$-, $\log i$-Ebene (Grundriss) geben dann keine Geraden mehr, sondern die Kurvenschar

$$\log i + p(i, t) \cdot \log t = \text{const.}$$

In Fig. 5 ist dies schematisch und in Fig. 7 durch ein praktisches Beispiel dargestellt. Eine derartige Fläche ist nicht mehr abwickelbar.

Streng genommen hat es nur dann einen Sinn, von einem „Exponenten“ p zu reden, wenn die Projektionskurven geradlinig verlaufen. Bei krummen Projektionskurven ist jedoch die den Schwarzschildeffekt charakterisierende Grösse p durch den Differentialquotienten der Projektionskurven gegeben. Zur Bestimmung von p für solche Fälle legen wir die Tangente (tg) an den Punkt P und bestimmen den Winkel α, den die Tangente mit der $\log t$-Achse bildet. Es gilt dann

$$-\operatorname{tg} \alpha = -p.$$

Diese Konstruktion für p schliesst sich an die bekannten Bestimmungsmethoden des Schwarzschildexponenten[1]) an:

$$p = \frac{\log i_1 - \log i_2}{\log t_2 - \log t_1},$$

der in dieser Form für nahe benachbarte Werte von i_1, t_1 und i_2, t_2 die Gestalt eines Differenzenquotienten besitzt[2]).

Fig. 5. Grund-, Auf- und Seitenriss der allgemeinen Schwärzungsfläche bei Gültigkeit der Beziehung $i t^{p(i,t)} = \text{const}$; p keine Konstante, sondern von i und t abhängig.

[1]) Will man auch für krumme Projektionskurven die Grösse p konsequent als Exponenten darstellen, so würde folgende Konstruktion in Betracht kommen: Man legt eine Gerade g durch den Punkt P und P' (Schnittpunkt der Projektionskurve mit der $\log i$-Achse). Der negative Tangens des Winkels α' dieser Geraden mit der $\log t$-Achse bildet den eigentlichen Exponenten p. Da jedoch hiervon bisher unseres Wissens kein Gebrauch gemacht worden ist, legen wir, wie oben ausgeführt, im folgenden der Grösse p den Sinn des Differentialquotienten bei.

[2]) Vgl. J. M. Kellner, Zeitschr. f. wiss. Phot. **24**, 41 (1926).

Auch hier ergibt sich wie früher, dass an einer Stelle, bei der $p = 1$ ist, die Reziprozitätsregel gilt. Für $p < 1$ liegt der normale, bei $p > 1$ der inverse Schwarzschildeffekt vor.

5. Nachdem wir in Anlehnung an den Schwarzschildeexponenten die einfachsten Schwärzungsflächen erörtert haben, gehen wir schliesslich dazu über, an einem Beispiel (Agfa Extrarapidplatte) zu untersuchen, wie weit die im vorigen dargestellten theoretischen Flächen durch die Praxis verwirklicht werden.

Als Lichtquelle hätten wir bei unseren Untersuchungen eigentlich, um definiertere Verhältnisse zu schaffen, eine monochromatische Strahlung wählen müssen. Da indessen die unsensibilisierte Bromsilberplatte in der Hauptsache für blaues, violettes und ultraviolettes Licht empfindlich ist, so genügte für unsere Arbeiten, in denen ausserdem die spektralen Verhältnisse nicht besonders berücksichtigt werden sollten, eine Lichtquelle, die ausser Blau und Violett noch das übrige sichtbare und Wärmespektrum enthält. Ferner sind wir bei einer solchen Lampe in der Lage, die für uns notwendige, hohe Intensität viel leichter zu erreichen, als bei Anwendung monochromatischer Strahlung.

Die Intensitäten variierten wir einmal durch verschieden grosse Abstände und Abblendung der Lichtquelle und gleichzeitig durch Anwendung eines Eder-Hecht-Photometers (Intensitätsumfang 1:50000). Zuerst wurde in einem möglichst geringen Abstande von der Lichtquelle unter dem Photometer eine Reihe von Plattenstreifen je verschiedene Zeiten belichtet. Auf diese Weise erhielten wir eine Reihe von Zeitskalen für die Intensitäten, welche den Bereich des Eder-Hecht-Photometers umfassten. Um diesen Bereich zu erweitern, wurde der Abstand bzw. die Abblendung der Lichtquelle vergrössert, und zwar so weit, dass bei dieser neuen Stellung die Intensität hinter der durchsichtigen Keilspitze (Eder-Hecht-Skalenteil 0) ungefähr gleich war der Intensität hinter der undurchsichtigsten Stelle des Photometers bei der vorangehenden Lampenstellung. Das genaue Intensitätsverhältnis bei den beiden Lampenstellungen wurde photographisch durch zwei gleichlange Probebelichtungen hinter dem Eder-Hecht-Photometer bei der ersten und zweiten Lampenstellung festgestellt. Bei der zweiten Stellung wurden nun wieder eine Reihe von Zeitskalen hergestellt usw. Die höchste Intensität entstand, wenn wir eine 1000 Watt Nitralampe in 50 cm Entfernung aufstellten; in diesem Falle betrug die Grösse $i = 8000$ Lumen ($\log i = 3{\cdot}9$). Die Intensitäten variierten wir über 7, die Belichtungszeiten über 9 Zehnerpotenzen (von $1{\cdot}10^{-3}$ bis $2{\cdot}5 \cdot 10^6$ sec). Entwickelt wurde 5 Minuten in Rodinal 1 : 25.

Das Ergebnis dieser Messreihe ist durch das Modell in Fig. 6 dargestellt und durch Grund-, Auf- und Seitenriss in Fig. 7 veranschaulicht. Ausserdem ist auf einer besonderen Grundrissebene (Fig. 8) der Verlauf des Schwarzschildeffektes durch die Einzeichnung der Differentialquotienten in die Projektionskurven gleicher Schwärzungen dargestellt. Aus den Figuren ergibt sich zuerst, dass die Projektionen nicht durchweg geradlinig verlaufen; besonders die Kurve für die Schwärzung 0·08 [Verbindungslinie der Schwellen[1])] ist sehr stark gebogen (Kurven vom Typus Fig. 5), namentlich bei geringen Intensitäten zeigt sich ein hoher Schwarzschildeffekt $p = 0{\cdot}75$ (Fig. 8). Die Projektionskurven höherer Schwärzungen dagegen sind gestreckter, obwohl sich auch nach geringen Intensitäten hin die Tendenz ausbildet vom geradlinigen Verlauf abzuweichen. Bei mittleren Intensitäten laufen die Kurven verhältnismässig parallel (Kurven vom Typus Fig. 1 und 3), während sie nach höheren Intensitäten zu in einem ausserhalb der Zeichnung gelegenen Punkt zusammenzulaufen scheinen (Kurven vom Typus Fig. 4). Dies würde bedeuten, dass bei ganz hohen Intensitäten die Schwärzungskurven einem nahezu senkrechten Verlauf zustreben. Bei mittleren Intensitäten verlaufen sie zeitweise unter einem Winkel von 155° gegen die log t-Achse. Hier ist also die Reziprozitätsregel erfüllt (Kurven vom Typus Fig. 1). Die Kurven S_1, S_2 im Grundriss von Fig. 7 bedeuten die Grenzen der neutralen Zone (Gebiet des Flächenmaximums. Dieses verbreitert sich etwas nach geringen Intensitäten

Fig. 6.

Die Schwärzungsfläche der Agfa-Extrarapidplatte.

i_1, i_2 = Zeitskalen bei den Intensitäten log i_1 und log i_2.

t_1, t_2 = Intensitätsskalen mit den Belichtungszeiten log t_1 und log t_2.

S = Verbindungslinie der Schwellen.

[1]) Vgl. für das Gebiet der Unterbelichtung R. Luther, Trans. of the Faraday Society XIX 2, 3 (1923).

Fig. 7. Grund-, Auf- und Seitenriss der Schwärzungsfläche der Agfa-Extrarapidplatte. S_1 und S_2 Begrenzung der neutralen Zone.

Berichtigung während des Druckes.

Statt 155° muss es durchweg 135° (=180° − 45°) heissen.

Das Ergebnis dieser Messreihe ist durch das Modell in Fig. 6 dargestellt und durch Grund-, Auf- und Seitenriss in Fig. 7 veranschaulicht. Ausserdem ist auf einer besonderen Grundrissebene (Fig. 8) der Verlauf des Schwarzschildeffektes durch die Einzeichnung der Differentialquotienten in die Projektionskurven gleicher Schwärzungen dargestellt. Aus den Figuren ergibt sich zuerst, dass die Projektionen nicht durchweg geradlinig verlaufen; besonders die Kurve für die Schwärzung 0·08 [Verbindungslinie der Schwellen[1]] ist sehr stark gebogen (Kurven vom Typus Fig. 5), namentlich bei geringen Intensitäten zeigt sich ein hoher Schwarzschildeffekt $p = 0{\cdot}75$ (Fig. 8). Die Projektionskurven höherer Schwärzungen dagegen sind gestreckter, obwohl sich auch nach geringen Intensitäten hin die Tendenz ausbildet vom geradlinigen Verlauf abzuweichen. Bei mittleren Intensitäten laufen die Kurven verhältnismässig parallel (Kurven vom Typus Fig. 1 und 3), während sie nach höheren Intensitäten zu in einem ausserhalb der Zeichnung gelegenen Punkt zusammenzulaufen scheinen (Kurven vom Typus Fig. 4). Dies würde bedeuten, dass bei

Fig. 6.
Die Schwärzungsfläche der Agfa-Extrarapidplatte.
i_1, i_2 = Zeitskalen bei den Intensitäten $\log i_1$ und $\log i_2$.
t_1, t_2 = Intensitätsskalen mit den Belichtungszeiten $\log t_1$ und $\log t_2$.
S = Verbindungslinie der Schwellen.

Schw
Bei n
von 1
erfüll
von F
maxi

[1]
Societ

Fig. 7. Grund-, Auf- und Seitenriss der Schwärzungsfläche der Agfa-Extrarapidplatte. S_1 und S_2 Begrenzung der neutralen Zone.

Fig. 8. Grundriss der Schwärzungsfläche einer Agfa-Extrarapidplatte mit eingezeichneten p-Werten.

zu. Alle Schwärzungen jenseits S_2 gehören der Solarisation an. In diesem Gebiete zeigt sich die bekannte Eigentümlichkeit, dass der Schwarzschildeffekt ganz besonders gross ist: Die Projektionen der Schwärzungen $s = 2{\cdot}5$ und kleiner sind bei geringen Intensitäten sehr stark geneigt. An der Stelle $\log t = 4{\cdot}0$ und $\log i = 5{\cdot}0$ ist der Schwarzschildeffekt $p' = 0{\cdot}60$ (Fig. 8). Bei hohen Intensitäten gehen die Projektionslinien allmählich in normale Richtung über. Auf der Schwärzungsfläche prägen sich diese Verhältnisse in der Weise aus, dass der Solarisationsast bei hoher Intensität steiler verläuft und bis zu tieferen Schwärzungen herabgeht als bei geringer Intensität. (Fig. 7 Aufriss, $\log i = 7$, $\log t = 3$.) Es entsteht auf diese Weise in der Schwärzungsfläche eine Rinne mit gebogener Achse. Die Rinne wird auf der einen Seite durch die neutrale Zone, auf der anderen durch die zweite Umkehr (Fig. 6, 2. U.) begrenzt.

Die Verstärkung der Solarisation mit der Intensität ist schon von English[1]) und Luggin[2]) beobachtet worden. In neuerer Zeit hat Lüppo-Cramer[3]) ebenfalls diesbezügliche Untersuchungen angestellt und kommt teilweise zu entgegengesetzten Resultaten, die er der Individualität seiner Platten gegenüber denen von English und Luggin zuschreibt.

Durch die vorstehende Darstellung glauben wir, dem Leser einen Einblick gegeben zu haben, dass die räumliche Darstellung der Schwärzung in Abhängigkeit von der Belichtungsintensität und -zeit selbst bei dem noch verhältnismässig wenig komplizierten Fall der Agfa Extrarapidplatte das notwendige Mittel ist, um sich über die sensitometrischen Verhältnisse anschaulich zu unterrichten. In der Sensitometrie photographischer Schichten hat man sich zunächst damit begnügt, den Schwellenwert, d. h. diejenige Belichtung, welche die eben merkliche Schwärzung erzeugt, als Charakteristikum der photographischen Schicht anzugeben (Scheiner, Warnecke, Chapman-Jones, Eder-Hecht); später stellte man, um eine vollständige Darstellung des Schwärzungsgesetzes zu erhalten, die Schwärzungskurve auf (Hurter und Driffield, Eder, Goldberg). Schwarzschild und spätere Forscher erkannten, dass diese bei willkürlicher Belichtung entstandenen Kurven die sensitometrischen Verhältnisse nicht einwandfrei wiedergeben. Sie projizierten infolgedessen gleich grosse Schwärzungen, die sie unter Variation von Zeit und Intensität in gewissen Bereichen erhielten, auf

[1]) Archiv f. wiss. Phot. 2, 243 (1901).
[2]) Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 309.
[3]) Phot. Korr. 1927, S. 103.

eine log (it)- log i-Ebene. Schwarzschild entdeckte dabei die nach ihm genannte Beziehung zwischen Intensität und Zeit, während E. Kron[1]), A. Jones, E. Huse und V. C. Hall[2]) andere, kompliziertere Gesetzmässigkeiten zu erkennen glaubten. Aber auch hiermit ist das photographische Schwärzungsgesetz allgemein nicht zu erschöpfen, da keine Funktion existieren dürfte, die für die Schwärzungsfläche eine befriedigende analytische Darstellung liefert. Wir hielten es daher für angebracht, im gewissen Gegensatz zu diesen Betrachtungen für die Zwecke der Sensitometrie auf unsere bewusst nicht analytisch formulierte, dafür aber geometrisch anschauliche Darstellungsform hinzuweisen, die sich einer Schwärzungsfläche und deren Grund-, Auf- und Seitenrissebenen bedient. Dass diese Darstellung allen praktischen Anforderungen entgegenkommt, geht schon daraus hervor, dass das praktisch vorkommende Belichtungsintervall von 10^{-3} bis 10^{3} sec umfasst wird, wobei die Grösse p zwischen 0·75—1·6 variiert (vgl. Fig. 8).

Zusammenfassung.

1. Im Anschluss an die bekannte Tatsache, dass die Gestalt der Schwärzungskurve einer photographischen Schicht sowohl von der Lichtintensität i als auch von der Belichtungszeit t abhängig ist, wird unter Zusammenfassung der bisher gebräuchlichen sensitometrischen Systeme eine räumliche Darstellung der Schwärzung von den beiden Variablen $\log i$ und $\log t$ erörtert.

2. Die Form der so entstehenden Schwärzungsfläche wird für einige einfache Annahmen über den Zusammenhang der beiden Variablen $\log i$, $\log t$ unter besonderer Berücksichtigung des sogenannten Schwarzschildschen Exponenten p besprochen.

3. Als praktisches Beispiel wird die Schwärzungsfläche der Agfa-Extrarapidplatte für ein i-Intervall von 7 und ein t-Intervall von 9 Zehnerpotenzen experimentell ermittelt.

---

1) Publ. d. astronom. Obs. zu Potsdam **67**, 1 (1913).

2) Journ. of the opt. Soc. of Am. 321 (1926). Die Verfasser wählen als Koordinaten $\log (i \cdot t)$ und $\log i$. Da indessen der Lichtmenge $(i \cdot t)$, besonders in komplizierteren Fällen (wie bei der Solarisation und Desensibilisation) gar nicht die prinzipielle Bedeutung zukommt, benutzen wir als unabhängige Variablen die Grössen $\log t$ und $\log i$. Vgl. auch J. M. Kellner, loc. cit. Weitere Zitate siehe Gehrke, Handb. d. physik. Optik [II], **1**, 49 (1927), (Beitrag Meidinger).

Bücherschau.

Lehrbuch der Physik von Müller-Pouillet. 11. Auflage. Dritter Band. Erste Hälfte. Physikalische, chemische und technische Thermodynamik (einschl. Wärmeleitung). Unter Mitwirkung von U. Ebbecke, Bonn, M. Jakob, Charlottenburg, A. Magnus, Frankfurt a. M., F. Pollitzer, München, F. Sauerwald, Breslau, R. Suhrmann, Breslau, G. Zerkowitz, München, bearbeitet von Arnold Eucken, Breslau. XVIII + 1185 Seiten mit 575 Figuren. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1926. Geh. M. 63.—, geb. M. 68.—.

Ein wahrhaft monumentaler Band über die phänomenologische Thermodynamik und ihre Anwendungen ist es, der hier vor uns liegt. Was bei einer ersten Durchsicht auffällt, ist die ausserordentlich wohl durchdachte logische Gliederung des ganzen Aufbaus. Dies erscheint um so erstaunlicher, als das Buch auch in seinem theoretisch-wissenschaftlichen Hauptteil durchaus nicht nur aus der Feder von Eucken entstanden ist (der mit 500 bis 600 Seiten den grössten Teil geliefert hat), sondern — wie Adern eines Metalls in einem Gestein — bald grössere, bald kleinere Arbeiten von Spezialisten dazwischen eingesprengt liegen. Wer je mit der Herausgabe eines ähnlichen Unternehmens zu tun hatte, kann diese Leistung besonders würdigen, einschliesslich der zweiten, der Einheitlichkeit der Bezeichnungsweisen bei so zahlreichen Mitarbeitern. Hier ist auch noch auf die hübsche Übersicht hinzuweisen, die die Bezeichnungen der wichtigeren thermodynamischen Grössen in der sonstigen Literatur zusammenstellt. Diesen Vorzügen gegenüber fallen einige Druckfehler und ähnliches (S. 3, Fussnote 2 die Dimension der Energie) wenig ins Gewicht. Vielleicht würde man statt „der Arbeitswert der kleinen Kalorie $J = \frac{A}{Q} = 4{\cdot}185 \cdot 10^7$ erg“ (S. 113) lieber schreiben „$J = 4{\cdot}185 \cdot 10^7$ erg/cal“ und damit die Dimension von J gleich richtig zum Ausdruck bringen. In der Darstellung des 2. Hauptsatzes möge auf ein didaktisches Moment hingewiesen werden: In einem Lehrbuch sollte es vermieden werden, bei Entwicklungen erst später abzuleitende Beziehungen zu benützen, selbst wenn sich dadurch gewisse Unbequemlichkeiten ergäben (S. 167).

Aus dem, was der Referent näher betrachtete, sei vor allem die (trotz obiger kleiner Ausstellung) vorzügliche lehrhaft klare Darstellung des 2. Hauptsatzes durch Eucken hervorgehoben. Dann die zwei Artikel, die dem neuzeitlichen Bestreben Rechnung tragen, in umfänglichen Physikwerken auch der Vorbereitung des technischen Physikers auf seinen künftigen Beruf besser gerecht zu werden. Das sind hier vor allem der Abschnitt über Wärmeleitung von Jakob und die „Wärmekraftmaschinen“ von Zerkowitz, die erste wirklich nutzbringend zu verwendende Darstellung dieses Gebietes in einem grösseren Physikwerk. Zu schade, dass derartiges nicht durch Unterteilung in kleinere Bände einem grösseren Kreis von Studenten usw. zugänglich gemacht wird! Ich glaube nicht, dass durch eine solche Massnahme auch nur ein Exemplar des ganzen Werkes weniger verkauft würde. Papier, Druck und Abbildungen sind vorzüglich. *L. Schiller.*

Elektroanalytische Schnellmethoden. Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode von Prof. Dr.-Ing. A. Fischer. 2. neubearbeitete und vermehrte Auflage von Prof. Dr. A. Schleicher. 430 Seiten, mit 45 Abbildungen und 136 Tabellen. IV./V. Band der Sammlung „Die chemische Analyse“, herausgegeben von Prof. Dr. B. M. Margosches. Ferd. Enke, Stuttgart 1926. Preis geh. M. 24.—, geb. M. 26.40.

Entsprechend dem Stande der theoretischen Elektrochemie, die sich dahin charakterisieren lässt, dass die wissenschaftlichen Grundlagen für die durch den Strom bedingten Vorgänge in weitgehendem Masse geklärt sind, hat der neue Bearbeiter sein Augenmerk in der Hauptsache auf die Anwendungen des Stromes zur Abscheidung von Kationen bzw. Anionen gerichtet. Die diese Seite der Elektroanalyse behandelnde Literatur ist in der Tat in sehr vollständiger und sachkundiger Weise berücksichtigt worden. Darüber hinaus sind die meisten Arbeitsvorschriften, wie sie von Fischer in der ersten Auflage mitgeteilt worden waren, zum Teil auch die Angaben anderer Autoren von Prof. Schleicher und seinen Mitarbeitern überprüft und durch eigene Beobachtungen ergänzt worden, so dass man mit gutem Recht von dem Buche sagen kann, dass es dem neuesten Stand der Erfahrungen auf diesem Gebiete entspricht. — Besonders beachtlich für den Praktiker, dem auf diesem Gebiete grössere eigene Erfahrungen nicht zur Seite stehen, sind die Ausführungen (S. 101 bis 107) über die Versuche, die über die Verwendung anderer Stoffe als Platin als Elektrodenmaterial gemacht worden sind.

Die umfangreiche Arbeit, die in diesem Buche niedergelegt ist, verdient uneingeschränkte Anerkennung, auch wenn man über den einen oder anderen Punkt etwas anderer Meinung sein kann wie der Herr Verfasser. (Beispielsweise halte ich die auf S. 104 über die Anwendung der Quecksilberkathode vertretene Auffassung insofern für einseitig, als diese Vorrichtung in manchen Fällen gewisse unbestreitbare Vorteile bietet, so dass man die grösseren Umständlichkeiten der Vorbereitung, die übrigens nur dann ganz zur Geltung kommen, wenn mit der Quecksilberkathode für gewöhnlich nicht oder nur selten gearbeitet wird, gern in Kauf nehmen wird.)

Für eine spätere Bearbeitung möchte der Referent die Frage aufwerfen, ob es nicht vielleicht möglich wäre, an Stelle der vielen für ein Kation aufgeführten Arbeitsbedingungen, die sich in vielen Fällen nicht um wesentliche Dinge unterscheiden, eine Arbeitsvorschrift für eine bestimmte Methode anzuführen mit Angabe der Grenzen, innerhalb deren die einzelnen in Betracht kommenden Umstände abgeändert werden können. — Dies dürfte der Ausbreitung der elektroanalytischen Methoden und im besonderen auch des Buches zweifellos sehr zustattenkommen. Damit dieser Vorschlag recht bald Verwirklichung finden kann, sei der neuen Bearbeitung die weiteste Verbreitung gewünscht. *W. Böttger.*

Handbuch der Mineralchemie von C. Doelter und H. Leitmeier, Band IV, 2. Hälfte, 10. Lieferung (Bogen 31 bis 40). Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927. Geh. M. 8.—.

Die nach Meinung des Referenten zu breit ausgefallene Behandlung der Aluminiumsulfate findet in vorliegender Lieferung ihren Abschluss. Die Grenzen zwischen einem Handbuch der Mineralchemie und einem solchen der anorganischen Chemie sind hier zu wenig eingehalten; zweifellos sind im Verhältnis zu den Aluminiumsulfaten manche wichtigen Mineralien zu kurz berücksichtigt. Sehr viel übersichtlicher erscheint dagegen der grosse von R. Scharizer bearbeitete Abschnitt über die Eisensulfate, in welchem die zahlreichen physikalisch-chemischen Arbeiten über die Gleichgewichte des Systems SO_3—Fe_2O_3—H_2O eingehend berücksichtigt sind. Doelter bearbeitete weiterhin die Mangansulfate, ferner die von Nickel, Kobalt und Blei. *W. Eitel.*

Das elektromagnetische Feld. Ein Lehrbuch, von Emil Cohn. Zweite, völlig neubearbeitete Auflage. 366 Seiten mit 41 Textabbildungen. Julius Springer, Berlin 1927. Preis geb. M. 24.—.

Das Buch gibt eine Darstellung der Theorie des elektromagnetischen Feldes in vektoranalytischer Formulierung, wobei zwar die wichtigsten Formeln der Vektoranalysis in einem Anhang zusammengestellt, die Methoden dieser Rechnungsart jedoch als bekannt vorausgesetzt werden. Es gliedert sich in fünf Kapitel, die das stationäre elektrische Feld, das stationäre magnetische Feld, das quasistationäre elektromagnetische Feld, die Ausbreitung des Feldes und schliesslich die weitere Entwicklung der Maxwellschen Theorie (Lorentzsche Elektronentheorie, Lorentzsche und Maxwellsche Theorie für ruhende Körper, Lorentzsche Theorie für bewegte Körper, Relativitätstheorie) zum Gegenstand haben. Die Ausführungen sind im grossen und ganzen ziemlich knapp gehalten, für ein Lehrbuch vielleicht manchmal ein bischen gar zu knapp; doch wird den Bedürfnissen des Praktikers in weitem Umfang Rechnung getragen. So wird es allen denen gute Dienste leisten, die sich einen Überblick über die Probleme und die bisherigen Erfolge der Theorie des Elektromagnetismus verschaffen, dabei aber vor allem zu einem tieferen Verständnis ihrer technischen Anwendbarkeit gelangen wollen.

Harry Schmidt.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigungen.

In der Abhandlung von H. v. Halban und L. Ebert

„Über die optische Absorption gelöster Salze“

Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 321 (1924) sind in Tabelle 8 versehentlich bei 313 mμ statt der Werte von ε die Mantissen der log dieser Werte angeführt. Die richtigen Werte von ε sind demnach:

In	Wasser	1 norm. *NaCl*	2 norm. *NaCl*	1 norm. *KCl*	2 norm. *KCl*
ε	6009	5824	5615	5728	5479

In der Abhandlung von H. v. Halban und E. Zimpelmann

„Über die Dissoziationskonstanten organischer Molekülverbindungen“

Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 461 (1925) ist folgendes zu berichtigen:

Die auf S. 462 stehende Gleichung (1) soll nicht

$$\alpha_1 = \frac{uv-1}{\sqrt{uv}-1}, \quad \text{sondern} \quad \frac{uv-1}{\sqrt{u}-1}$$

lauten.

In Zeitschr. f. physik. Chemie **129**, 301 (1927) ist in der letzten Zeile zu lesen:

„Nullpunktsentropie“ statt „Nullpunktsenergie“.

Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide.

II. Konduktometrische Verfolgung des Koagulationsprozesses von Arsentrisulfidsolen.

Von

Adolph J. Rabinowitsch und W. A. Dorfmann.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 10. 27.)

In der ersten Abhandlung[1]) dieser Reihe hat der eine von uns versucht, die während der Koagulation von Arsentrisulfidsolen mittels Lösungen von Bariumchlorid stattfindende Ansäuerung quantitativ zu untersuchen.

Wie schon Picton und Linder[2]), Whitney und Ober[3]) u. a. gezeigt haben, geschieht diese Ansäuerung als Folge der Verdrängung von Wasserstoffionen aus den Kolloidteilchen des As_2S_3-Sols durch Bariumionen, die von diesen Teilchen adsorbiert werden. In der ersten Mitteilung[1]) wurde die Äquivalenz der adsorbierten Bariummenge der Menge im Sol enthaltener H-Ionen bewiesen. Leider wurde die Ansäuerung mit einer indirekten Methode gemessen, und zwar durch Vergleich von Aziditäten, die kolorimetrisch und aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmt wurden.

Die direkte potentiometrische Methode ist, wie bekannt, bei Arsentrisulfidsolen unanwendbar, in Betracht der stattfindenden Vergiftung der Wasserstoffelektrode.

Um den Koagulationsprozess und die dabei vorkommende Ansäuerung Schritt für Schritt zu verfolgen, haben wir eine andere direkte Methode gewählt, und zwar die konduktometrische.

1. Konduktometrische Titration mit $BaCl_2$.

Wir fügen zum As_2S_3-Sol eine Elektrolytlösung (z. B. $BaCl_2$) tropfenweise zu und messen die Leitfähigkeit nach jeder Zugabe, d. h. führen die konduktometrische Titration des Koagulationsprozesses aus. Be-

---

1) Adolph J. Rabinowitsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 97 (1925).
2) Journ. Chem. Soc. Lond. **61**, 114 (1892).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 630 (1902).

wirkt die Zugabe der Elektrolytlösung eine Ansäuerung, so muss die Leitfähigkeit des Gemisches gewaltig anwachsen, da die *H*-Ionen die grösste elektrolytische Beweglichkeit besitzen. Ist die *H*-Ionenverdrängung beendet, so muss die Leitfähigkeit bei weiterer Zugabe der Elektrolytlösung linear anwachsen, da wir gleichmässig *Ba*- und *Cl*-Ionen in das Gemisch einführen. Die Leitfähigkeit wird aber langsamer als am Anfang ansteigen, da die Beweglichkeit der *Ba*-Ionen etwa fünfmal kleiner ist als diejenige der *H*-Ionen.

Tragen wir die Leitfähigkeitswerte (bzw. die proportionalen $\frac{a}{1000-a}$-Werte) als Ordinaten, die Menge der zugegebenen Elektrolytlösung als Abszissen auf, so wächst die so erhaltene Leitfähigkeitskurve erst rasch, dann langsamer, um dann von dem Wendepunkte (*E*, siehe Fig. 1) an linear zu verlaufen.

Der Wendepunkt, von welchem an die Kurve weiter linear verläuft, zeigt auf die beendete Wasserstoffionenverdrängung hin. Analoge Betrachtungen gelten auch für andere Elektrolytlösungen.

Unsere Versuche haben diese Erwartungen völlig bestätigt. Der Wendepunkt *E* zum linearen Teil der Kurve findet angenähert bei einer Menge zugegebener Elektrolytlösung statt, die der totalen Azidität h_t des Sols (durch konduktometrische Titration des Sols mit Lauge bestimmt) äquivalent ist (siehe Mitteilung I)[1]).

Die konduktometrische Titration des Sols mit Salzlösungen wird in derselben Weise ausgeführt, wie dies für Laugentitrationen in der ersten Abhandlung beschrieben wurde. Das Sol wird nach der früheren Methode dargestellt. Die Titration findet in einem speziellen Gefäss mit blanken Platinelektroden und eingeschliffenem Thermometer statt. Die Temperatur wird konstant gehalten, entweder durch Eintauchen des Gefässes in ein Thermostat, oder durch leichtes Erwärmen mit der Hand des Beobachters. Nach einer kleinen Übung erlaubt die letztere Methode die Titration schneller auszuführen.

Als Beispiel führen wir hier eine der zahlreichen ausgeführten konduktometrischen Titrationen des As_2S_3-Sols mit $BaCl_2$ (siehe Tabelle 1, Fig. 1) an.

Tabelle 1 enthält: in der ersten Spalte die Ablesung auf dem Rheochord (in der Wheatstone-Brücke-Schaltung), die zweite das Verhältnis a zu $1000-a$, das der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ proportional ist, die dritte dasselbe Verhältnis, auf Verdünnung korrigiert, d. h. mit dem ursprünglichen Volumen des Sols dividiert und mit dem Volumen

[1]) Adolph J. Rabinowitsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 97 (1925).

Tabelle 1. Konduktometrische Titration von 20 cm³ As_2S_3-Sol 2 mit $BaCl_2$-Lösung 0·00375 norm. $R = 3000\ \Omega$; $t = 18{\cdot}4°$.

Ablesung auf der Brücke a	$\frac{a}{1000-a}$	$\frac{a}{1000-a} \cdot q$	$BaCl_2$-Lösung in Kubikzentimeter
383·8	0·623	0·623	0
393·9	0·650	0·652	0·11
404·0	0·678	0·681	0·21
420·6	0·726	0·733	0·40
429·5	0·753	0·762	0·50
444·1	0·799	0·811	0·70
457·7	0·844	0·862	0·90
469·2	0·884	0·908	1·10
478·9	0·919	0·949	1·30
487·2	0·950	0·986	1·50
495·0	0·980	1·020	1·70
502·5	1·010	1·049	1·90
504·7	1·019	1·072	2·10
508·6	1·035	1·096	2·30
512·5	1·051	1·119	2·50
515·5	1·064	1·135	2·70
519·0	1·079	1·158	2·90
522·2	1·093	1·178	3·10
526·1	1·110	1·202	3·30
528·1	1·119	1·217	3·50
530·7	1·131	1·236	3·70
533·4	1·143	1·254	3·90

Fig. 1.

[Sol + zugefügte Elektrolytlösung] multipliziert. Diese Korrektur (q) erlaubt uns die Leitfähigkeit des Gemisches mit derjenigen des ursprüng-

lichen Sols unmittelbar zu vergleichen. Die vierte Spalte gibt die Menge zugegebener Elektrolytlösung an.

Fig. 1 stellt dieselben Resultate graphisch dar. Der weisse Kreis mit dem Kreuz entspricht dem Wendepunkt E, von welchem an die Leitfähigkeitskurve linear verläuft. Die entsprechende Gerade, durch die experimentell bestimmten Punkte geführt, ist bis zur Ordinatenachse gestrichelt fortgesetzt.

Auf Fig. 1 sind ausserdem die Resultate der konduktometrischen Titration desselben Sols mit Kalilauge (der gleichen Normalkonzentration wie die der $BaCl_2$-Lösung) dargestellt.

Dabei wird, wie bekannt, eine Kurve mit einem Minimum erhalten, dessen Lage die totale Azidität h_t des Sols angibt.

Bei der Elektrolytkoagulation der Sole werden die H-Ionen durch Kationen des zugefügten Salzes verdrängt. Man könnte glauben, dass diese Verdrängung dann zu Ende kommt, wenn eine der im Sol enthaltenen H-Ionenmenge (h_t) äquivalente Menge Ba-Ionen zugegeben wird. Auf Fig. 1 sehen wir aber, dass in der Tat ein gewisser Überschuss des Ba-Salzes erfordert wird. Dies ist leicht verständlich. Die ins Sol eingeführten Ba-Ionen verteilen sich zwischen den Teilchen und der Lösung (intermizellaren Flüssigkeit). Die letzteren Ionen können natürlich keine Verdrängung der H-Ionen hervorrufen, man muss mehr Ba-Salz zugeben, und der Wendepunkt auf der Leitfähigkeitskurve wird nach rechts verschoben.

Wird nun die Krümmung dieser Kurve wirklich durch die Ansäuerung verursacht? Dafür spricht der Umstand, dass die Lage des Wendepunktes angenähert mit derjenigen des Minimnms bei der Laugentitration zusammenfällt. Weitere Beweise (Einfluss der Verdünnung des Sols und der Elektrolytlösung, quantitative Übereinstimmung der nach verschiedenen Methoden gefundenen Ansäuerung) werden in den Abschnitten 2 und 3 gegeben.

Hier werden wir ein Experiment anführen, das besonders überzeugend für den engen Zusammenhang der Krümmung mit der Ansäuerung spricht. Existiert ein solcher Zusammenhang in der Tat, so muss die Krümmung verschwinden, falls keine Ansäuerung stattfindet. Damit dies erreicht wird, müssen dem Sol sämtliche H-Ionen entzogen werden (durch Zugabe einer solchen Menge Lauge, die zur Erreichung des Leitfähigkeitsminimums genügt). Fügen wir zu einem solchen Sol Bariumchlorid, so muss die Leitfähigkeit l i n e a r anwachsen.

Dies wurde experimentell bestätigt (siehe Tabelle 2, Fig. 2).

Tabelle 2. Konduktometrische Titration von 40 cm³ As_2S_3-Sol *12* mit *KOH*-Lösung (0·01 norm.) und daraufhin mit $BaCl_2$-Lösung 0·01 norm. $R = 2000\ \Omega$; $t = 22{\cdot}3°$.

I. *KOH*		II. $BaCl_2$		I + II in Kubikzentimeter
$\frac{a}{1000-a} \cdot q$	*KOH* in Kubikzentimeter	$\frac{a}{1000-a} \cdot q$	$BaCl_2$ in Kubikzentimeter	
0·981	0	0·399	0	2·60
0·733	1·00	0·455	0·20	2·80
0·488	2·00	0·565	0·60	3·20
0·420	2·40	0·678	1·00	3·60
0·399	2·60	0·794	1·40	4·00
		0·907	1·80	4·40
		1·016	2·20	4·80
		1·122	2·60	5·20
		1·229	3·00	5·60
		1·336	3·40	6·00
		1·448	3·80	6·40
		1·618	4·40	7·00
		1·841	5·20	7·80
		2·063	6·00	8·60

Fig. 2.

Ein anderer Versuch, der die Verdrängung der *H*-Ionen durch *Ba*-Ionen deutlich zeigt, ist folgender. Führen wir die konduktometrische Titration des Sols nicht mit *KOH*, sondern mit $Ba(OH)_2$ aus, so bekommt der absteigende Ast der Leitfähigkeitskurve eine ausgebauchte Form (vgl. Fig. 3, wo die Resultate der Titration von 10 cm³ As_2S_3-

Sol *S* durch $BaCl_2$-Lösung 0·005 norm. graphisch dargestellt sind, mit der Fig. 1, wo die konduktometrische Titration mit KOH angeführt ist).

Diese Form ist offenbar dadurch bestimmt, dass gleichzeitig mit der Neutralisation der freien H-Ionen durch die OH-Ionen der Lauge (was die Leitfähigkeit vermindert) ein entgegengesetzter Prozess stattfindet — die Verdrängung neuer H-Ionen aus den Kolloidteilchen durch die Ba-Ionen (was die Leitfähigkeit erhöht). Diese Verdrängung verläuft besonders lebhaft am Anfang der Titration, um weiter geringer zu werden. Dann überwiegt die Leitfähigkeitsverminderung als Folge

Fig. 3.

der H-Ionen-Neutralisation, und die Kurve geht nach unten. Der ansteigende Ast der Kurve ist normal, da in diesem Gebiet die Adsorption der Ba-Ionen schon beendet ist: das Maximum der Adsorption ist früher erreicht.

2. Einfluss der Verdünnung.

Falls die Lage des Wendepunktes auf der Leitfähigkeitskurve durch das Ende der H-Ionenverdrängung bestimmt wird, so muss diese Lage von der Konzentration des Sols einerseits, von derjenigen der benutzten Elektrolytlösung andererseits abhängen.

Je konzentrierter das Sol, desto mehr H-Ionen können aus ihm verdrängt werden, und der Wendepunkt soll bei einer proportional grösseren Menge zugegebener Elektrolytlösung beobachtet werden. Wird diese Lösung verdünnt, so muss deren Menge, die zur Erreichung des Wendepunktes nötig ist, proportional anwachsen.

Diese Erwartungen wurden durch Versuche bestätigt, die wir hier nicht anführen können. Die Resultate sind in Tabelle 3 und 4 kurz zusammengefasst.

Tabelle 3. Einfluss der Verdünnung des Sols auf die Lage des Wendepunktes bei der konduktometrischen Titration von 32 cm³ As_2S_3-Sol *4* (7·5 g/Liter) mit $BaCl_2$-Lösung 0·01 norm.

Versuch Nr.	Sol *n*-mal verdünnt *n*	Wendepunkt bei *b* cm³ $BaCl_2$-Lösung *b*	Verhältnis von *b*-Werten zum *b*-Wert für unverdünntes Sol
49	1 (unverdünnt)	3·4	1
50	2	1·8	1 : 1·9
51	4	0·9	1 : 3·8
52	8	0·4	1 : 8·5
53	32	0·1	1 : 34

Tabelle 4. Einfluss der Verdünnung der Elektrolytlösung auf die Lage des Wendepunktes bei der konduktometrischen Titration von 20 cm³ As_2S_3-Sol *2* (5·0 g/Liter) mit $BaCl_2$-Lösung (ursprüngliche — 0·00375 norm.).

Versuch Nr.	Ursprüngliche $BaCl_2$-Lösung, *n*-mal verdünnt *n*	Wendepunkt bei *b* cm³ $BaCl_2$-Lösung *b*	Verhältnis von *b*-Werten zu *b* für unverdünnte $BaCl_2$-Lösung
8	1 (unverdünnt)	0·21	1
17	2·5	0·91	2·5
14	10	2·3	11

Eine weitere Verdünnung des Sols und der Elektrolytlösung wurde nicht vorgenommen, denn der Wendepunkt würde im ersten Falle bei sehr kleinen Mengen Elektrolytlösung stattfinden (was die Genauigkeit herabsetzt) oder, im zweiten Falle, bei sehr grossen (was die Titration zu sehr verlängert).

3. Berechnung der Ansäuerung.

Die konduktometrische Titration des Koagulationsprozesses gibt uns eine direkte und unabhängige Methode, die Ansäuerung quantitativ zu messen, die in der ersten Abhandlung[1]) nur indirekt bestimmt wurde. Wie dort gezeigt wurde, ist die Konzentration der freien *H*-Ionen im Sol $h_{\varkappa}$ (nach Pauli[2]) aus der Leitfähigkeit berechnet) immer kleiner als die totale *H*-Ionenkonzentration h_t, die aus der konduktometrischen Titration mit Lauge berechnet wird. Im Filtrat aber, das nach der Koagulation erhalten wird, ist die Konzentration der freien *H*-Ionen $h_{\text{kol.}}$ (kolorimetrisch bestimmt) der totalen *H*-Ionenkonzentration h'_t gleich,

[1]) Adolph J. Rabinowitsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 97 (1925).
[2]) W. Pauli und A. Semler, Kolloidzeitschr. **34**, 145 (1924).

die nach derselben Methode wie im Sol gemessen wird. Dabei ist h_t im Sol gleich der h'_t im Filtrat. Es wächst also bei der Koagulation die Konzentration der H-Ionen von h_x bis $h_{\text{kol.}} = h'_t = h_t$. Es findet eine Ansäuerung statt, die gleich $(h_t - h_x)$ ist. Diese Berechnung ist auf dem Vergleich von h_x, $h_{\text{kol.}}$, h'_t und h_t begründet. Diese Werte stammen von vier unabhängigen Messungen, und die ganze Methode kann daher nur als indirekt bezeichnet werden.

Die konduktometrische Titration erlaubt die Ansäuerung aus einer Messungsreihe zu bestimmen und ergibt also eine sichere Prüfung der ersten Methode. Die Berechnung kann auf einem halbgraphischen

Fig. 4.

Wege geschehen. Wir werden sie an einem Beispiele durchführen. Benutzen wir dazu die konduktometrische Titration von As_2S_3-Sol 17 mit $BaCl_2$ 0·01 norm. (siehe Fig. 3).

Die Leitfähigkeitskurve steigt an, krümmt sich, und vom Wendepunkte bei 4 cm³ $BaCl_2$-Lösung an verläuft weiter linear. Ziehen wir durch den linearen Teil der Kurve eine Gerade (AB) und führen sie bis zur Ordinatenachse fort. Ziehen wir dann die Gerade OD der Geraden AB parallel durch den Anfangspunkt O der Kurve, der die Leitfähigkeit des ursprünglichen Sols angibt. Diese Gerade zeigt, wie sich die Leitfähigkeit des Sols nach Zugabe von $BaCl_2$ ändern würde, wenn diese Zugabe keine sonstigen Änderungen im Sol hervorrufte. Nach einer ihr parallelen Gerade AB ändert sich die Leitfähigkeit, wenn

wir $BaCl_2$ zu dem schon koagulierten Sol hinzufügen, das sich weiter nicht ändern kann.

Ziehen wir jetzt eine Gerade, EO', senkrecht zur Abszissenachse, durch den Wendepunkt E. Ihr Abschnitt $O'C$ (wo O' der Leitfähigkeit des Sols entspricht) zeigt die Änderung der Leitfähigkeit an, die durch $BaCl_2$ hervorgerufen würde, wenn keine sonstigen Änderungen im Sol stattgefunden hätten. Die Länge dieses Abschnittes erlaubt uns, die Änderung der Leitfähigkeit zu finden, welche durch die zugegebenen Cl-Ionen hervorgerufen wird. Um sie zu berechnen, teilen wir $O'C$ proportional den Beweglichkeiten von Cl- und Ba-Ionen bei der Versuchstemperatur. So erhalten wir $O'X$, die Änderung der Leitfähigkeit $\left(\text{genauer, einer ihr proportionalen Grösse } \frac{a}{1000-a}\cdot q\right)$ durch die Cl-Ionen.

Ziehen wir einen dem $O'X$ gleichen Abschnitt EP, so entspricht $O'P$ der Ansäuerung. In der Tat wird die Leitfähigkeitsänderung $O'E$ durch die Cl-Ionen ($PE = O'X$) + die verdrängten H-Ionen (Ansäuerung $O'P$) verursacht. Dabei lassen wir eine Vereinfachung zu: wir vernachlässigen die kleine Menge Ba-Ionen, die durch die Kolloidteilchen nicht adsorbiert werden und in der Lösung bleiben. Die Resultate der Berechnung zeigen, dass diese Vereinfachung berechtigt ist.

Aus der Länge von $O'P$ berechnen wir leicht die Ansäuerung. Aus den Werten von $\frac{a}{1000-a}\cdot q$, die den Punkten P und O' entsprechen, finden wir die spez. Leitfähigkeiten $\varkappa$. In unserem Beispiel sind sie $\varkappa_P = 4{\cdot}16 \cdot 10^{-4}$ rez. Ohm (*Mho*) und $\varkappa_{O'} = 2{\cdot}14 \cdot 10^{-4}$ *Mho* gleich. Dann finden wir ihre Differenz $\varDelta\varkappa = \varkappa_P - \varkappa_{O'} = 2{\cdot}02 \cdot 10^{-4}$ *Mho*. Die Ansäuerung wird durch Gleichung

$$\varDelta h = \frac{1000 \cdot \varDelta\varkappa}{v_H}$$

angegeben, die einfach aus der Definition der molaren Leitfähigkeit folgt. In unserem Beispiel ist $\varDelta h = 6{\cdot}04 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalent pro Liter, da bei der Versuchstemperatur (22°) die Beweglichkeit der H-Ionen v_H 334·6 beträgt.

Es ist interessant, den so erhaltenen Wert der Ansäuerung mit demjenigen zu vergleichen, der nach der indirekten Methode gefunden wird. Die konduktometrische Titration mit Lauge ergab $h_t = 1{\cdot}12 \cdot 10^{-3}$ Grammäquivalent pro Liter, $h_\varkappa$ (nach Pauli und Semler, siehe oben) ist $2{\cdot}6 \cdot 2{\cdot}14 \cdot 10^{-4} = 5{\cdot}57 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalent gleich. Daraus finden

wir $\Delta h = h_t - h_x = 5{\cdot}63 \cdot 10^{-4}$ (anstatt $6{\cdot}04 \cdot 10^{-4}$ nach der direkten Methode.

Angesichts der oben eingeführten Vereinfachung (Vernachlässigung der Wirkung der nichtadsorbierten *Ba*-Ionen), müssen wir die Übereinstimmung der beiden Werte als genügend betrachten.

In der Tabelle 5 sind die Ansäuerungen angeführt, die nach den beiden Methoden an verschiedenen Solen gefunden sind.

Tabelle 5. Ansäuerung bei der Koagulation, nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt.

Versuch Nr. (für Δh)	Sol Nr.	t_0	$h_t \cdot 10^4$	$h_x \cdot 10^4$	$(h_t - h_x) \cdot 10^4$	$\Delta h \cdot 10^4$
118	13	20·0	6·24	3·34	2·9	2·9
122	14	17·9	7·5	3·1	4·4	5·0
133	17	22·2	11·2	5·6	5·6	6·0

Die vorzügliche Übereinstimmung im ersten Falle (Sol *13*) soll als zufällig betrachtet werden.

4. Potentiometrische Verfolgung der Ansäuerung.

Wie oben gesagt, ist die direkte Messung der Ansäuerung nach der potentiometrischen Methode unmöglich, da die Platinwasserstoffelektrode durch Arsentrisulfid vergiftet wird. Es schien uns möglich, dass die Vergiftung in Abwesenheit von Platinschwarz viel schwächer ausfallen würde. Dies veranlasste uns, Versuche mit der Chinhydronelektrode zu machen, wo blankes Platin verwendet wird. Diese Elektrode erwies sich als brauchbar[1]) in Schwefelsolen, welche die Wasserstoffelektrode vergiften.

Unsere Sole gaben viel schlechtere Resultate, welche keine quantitativen Schlüsse zulassen. Qualitativ aber wurde die Ansäuerung bei der Koagulation bestätigt.

Die potentiometrische Titration der Koagulation der Arsentrisulfidsole durch Salzlösungen in Anwesenheit von Chinhydron ergab negative Resultate. Im Anfangspunkt (reines Sol) ist die Einstellung des Potentials nach mehreren Stunden noch nicht konstant. Dies gibt nicht die Möglichkeit, das p_h des Sols genau zu bestimmen. Dasselbe wird auch nach Zugabe kleiner Mengen der Elektrolytlösungen beobachtet, die zur Koagulation nicht ausreichen. Dies macht die potentiometrische Titration völlig unzuverlässig.

---

[1]) H. Rinde, Phil. Mag. (7) **1**, 32 (1926).

Immerhin haben wir versucht, eine solche Titration durchzuführen, indem wir uns mit denjenigen ungenauen p_h-Werten begnügten, welche gleich nach Zusammenmischen und Umrühren der Flüssigkeit erhalten werden. In diesen Bedingungen änderte sich das p_h des Sols nicht nach Zugabe von Elektrolytlösungen. Durch potentiometrische Titration des Arsentrisulfidsols mit Salzsäure haben wir uns überzeugt, dass in Anwesenheit von Arsentrisulfid die Chinhydronelektrode viel weniger empfindlich gegen Ansäuerung ist als gewöhnlich. Doch erhielten wir p_h-Erniedrigung nach Zugabe von HCl. Sollte aber die Salzsäure sich aus den Kolloidteilchen bei Zusatz von Salzlösungen bilden, so wurde keine Ansäuerung beobachtet. Es ist wohl möglich, dass sich hier keine (oder sehr wenig) HCl bildet, da das Chinhydron, welches durch As_2S_3-Teilchen adsorbiert wird, die Adsorption der Ba-Ionen und Verdrängung der H-Ionen verhindern kann.

Dies veranlasste uns, die Koagulation des As_2S_3-Sols durch $BaCl_2$ (und andere Salze) in Abwesenheit des Chinhydrons durchzuführen. Die Messung des p_h der klaren Flüssigkeit über dem Koagulat hat wirklich eine merkliche Ansäuerung (im Vergleich zum Sol) gezeigt (siehe Tabelle 4). Hier stellte sich die Chinhydronelektrode rasch ein und ergab konstante p_h-Werte.

Die auf solche Weise berechnete Ansäuerung ($h_{p\,Ba} - h_{p_0}$, wo $h_{p\,Ba}$ die Konzentration der H-Ionen in der klaren Flüssigkeit über dem Koagulat mit $BaCl_2$, potentiometrisch bestimmt, h_{p_0} die Konzentration der H-Ionen im reinen Sol, nach derselben Methode gefunden, bezeichnet) erwies sich in allen Fällen viel kleiner als die Ansäuerung, die nach den früher erwähnten Methoden bestimmt wurde: Aus der konduktometrischen Titration mit Kalilauge ($h_t - h_x$) und mit Salzlösungen (Δh aus der Kurve berechnet).

Tabelle 6.

Sol Nr.	$(h_{p\,Ba} - h_{p_0} \cdot 10^4)$	$(h_t - h_x) \cdot 10^4$	$\Delta h \cdot 10^4$
13	1·3	2·9	2·9
16	3·8	9·2	—
17	3·37	5·6	6·0

Dieses Resultat ist leicht verständlich in Anbetracht der äussersten Ungenauigkeit der p_h-Werte, welche mit der Chinhydronelektrode in den As_2S_3-Solen erhalten werden. Immer ist $h_p < h_x$, d. h. p_h ist höher als der richtige Wert. Umrühren erniedrigt das p_h. Der Zutritt von Luft ist äusserst schädlich: er verschiebt stark das p_h zur alkalischen

Seite. Beim Stehen des Sols mit Chinhydron steigt das p_h mit der Zeit. Die chemischen Veränderungen, die in einem Gemisch von Sol mit kleinen Mengen Chinhydron eintreten, sind auch mit dem Auge sichtbar: das Sol wird dunkelrot gefärbt.

Es sind jetzt in unserem Laboratorium Messungen der p_h der As_2S_3-Sole mit der Haberschen Glaselektrode in Angriff genommen.

5. Titration mit anderen Elektrolyten.

Konduktometrische Titrationen von Arsentrisulfidsolen wurden nicht nur mit $BaCl_2$-Lösungen, sondern auch mit anderen Salzen des Bariums und anderer Metalle ausgeführt. Die Titration mit Bariumnitrat ergab eine gekrümmte Leitfähigkeitskurve mit Wendepunkt bei derselben Menge eingeführter Gramm-Ionen Ba, wie mit $BaCl_2$. $MgCl_2$ ergab eine ähnliche Kurve.

Von zweiwertigen Kationen gingen wir zu den dreiwertigen (Al und La) und vierwertigen (Th).

In allen diesen Fällen erhielten wir Leitfähigkeitskurven ähnlicher Form. Die Lage des Wendepunktes entsprach dem h_t angenähert, variierte aber etwas von Kation zu Kation. Am frühesten (d. h. bei der kleinsten Menge zugegebener Lösung derselben Normalität) wird der Wendepunkt bei den Aluminiumsalzen erreicht, dann bei Lanthan, Thorium und endlich Barium. Wie oben ausgeführt, ist bei der Titration mit Bariumsalzen der Wendepunkt gegen h_t etwas nach rechts verschoben. In diesem Falle ist also die zur Erreichung des Wendepunktes nötige Menge $BaCl_2$ (in Grammäquiv.) grösser als die Menge Lauge, welche das Leitfähigkeitsminimum hervorruft.

Nehmen wir die letztere Menge als Einheit, so beträgt die Ba-Menge, die zur Erreichung des Wendepunktes auf der Leitfähigkeitskurve genügt, 1·1, Al — 0·6, La — 0·8, Th — 0·9.

Wir haben oben (siehe Abschnitt 1) gesehen, wie die Verschiebung des Wendepunktes gegen h_t nach rechts erklärt werden kann. Die Verschiebung des Wendepunktes nach links, welche die Salze der drei- und vierwertigen Metalle verursachen, findet eine Erklärung in der Hydrolyse dieser Salze. In der Tat fällt die Hydrolyse der Salze in wässeriger Lösung nach folgender Reihe ab: $Al > La > Th > Ba$. Letzteres gibt kaum hydrolysierte Salze. Kalium, dessen Salze auch nicht hydrolysiert sind, gibt den Wendepunkt bei demselben Abszissenwert wie Barium.

Es ist natürlich, dass bei Zugabe hydrolysierter Salzlösungen die Verdrängung der H-Ionen früher beendet ist: mit diesen Salzen führen wir dieselbe Ionenart (nämlich H-Ionen) in das Sol ein, welche durch

die adsorbierbaren Kationen verdrängt wird. Die Verdrängung der H-Ionen aus den $(As_2S_3)_n SH_2$-Teilchen wird daher zurückgedrängt und wird schon unmerklich, bevor alle H-Ionen durch das Kation des hochwertigen Metalles verdrängt sind.

Um diese Betrachtungen zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt. Sol *17* (40 cm³) wurde wie üblich mit $BaCl_2$-Lösung (0·01 norm.) konduktometrisch titriert. Der Wendepunkt wurde bei 4·0 cm³ $BaCl_2$ gefunden (siehe Fig. 5, *I*). Eine zweite Titration wurde mit derselben Lösung durchgeführt, es wurde ihr aber soviel HCl zugegeben, dass die Konzentration der Salzsäure $2{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$ norm. war. So erhielten

Fig. 5.

wir ein „Modell" einer hydrolysierten Salzlösung. Die Konzentration der Salzsäure im Sol nach Zugabe von 2 cm³ $(BaCl_2 + HCl)$-Lösung war angenähert dieselbe wie nach Zugabe von 4 cm³ $AlCl_3$[1]. Wie man erwarten konnte, verschob sich der Wendepunkt nach links und fand bei 3·0 cm³ des zugegebenen Gemisches statt (siehe Fig. 5, *II*). Wurde zur Titration dieselbe $BaCl_2$-Lösung mit Zugabe einer grösseren Menge HCl $(1{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$ norm.) angewandt, so verschob sich der Wende-

[1] Leider ist die Ansäuerungskurve durch $AlCl_2$ viel komplizierter als diejenige mit dem Gemisch $BaCl_2 + HCl$, da mit der Zunahme der Konzentration des Al-Salzes im Sol dessen Hydrolyse sich vermindert. Um ein genaues Modell der Hydrolyse zu erhalten, sollte die Zugabe von $BaCl_2$ und HCl gleichzeitig aus zwei Büretten geschehen und das Verhältnis ihrer Mengen von Punkt zu Punkt sich ändern.

punkt noch weiter, bis 1·2 cm³ zugegebenen $BaCl_2 + HCl$-Gemisches (siehe Fig. 5, *III*).

Die gesamte Ansäuerung durch *Al*-Salze ist gewöhnlich nicht grösser als diejenige, welche durch *Ba*-Salze hervorgerufen wird.

Die konduktometrische Titration verschiedener As_2S_3-Sole mit Bleinitrat ergab immer — im Gegensatz zu Titrationen mit anderen zwei- (und auch drei-)wertigen Salzen — eine Gerade. Diese Erscheinung wird weiter unten erklärt (siehe Abschnitt 7).

Eine Reihe konduktometrischer Titrationen des Koagulationsprozesses wurde mit *KCl* ausgeführt. Anfangs haben wir mit einer konzentrierteren (0·1 norm.) *KCl*-Lösung titriert, da dieses Salz bei gleicher Konzentration viel schwächere Effekte im Sol bedingt als

Fig. 6.

$BaCl_2$ und in 0·01 norm. Lösung keine Koagulation hervorruft. Der durch Zugabe der konzentrierteren *KCl*-Lösung bedingte rasche Anstieg der Leitfähigkeit maskiert die Krümmung der Kurve, die überhaupt mit *K*-Salz schwach ausgeprägt ist. Bei der Titration mit 0·01 norm. *KCl* ist die Krümmung deutlich, aber sehr schwach, und die Kurve weicht wenig von einer Geraden ab (siehe Fig. 6, wo die Resultate der konduktometrischen Titration von As_2S_3-Sol *17* mit *KCl*-Lösung 0·01 norm. graphisch dargestellt sind).

Bei der Titration mit Kaliumchlorid liegt der Wendepunkt bei derselben Menge zugegebenen Salzes (in Grammäquiv. pro Liter), wie bei der Titration mit $BaCl_2$. So sehen wir beim Vergleich von Fig. 6 und Fig. 3, dass bei den Titrationen von Sol *17* mit *KCl* und $BaCl_2$ der Wendepunkt bei äquivalenten Mengen zugesetzter Salzlösungen liegt.

Was den Betrag der Ansäuerung anbelangt, der nach der in Abschnitt 3 beschriebenen Methode berechnet wird, so sehen wir in dieser Beziehung einen grossen Unterschied zwischen dem *K*- und dem *Ba*-Salze. Bei *K* ist die Ansäuerung viel schwächer und erreicht nicht den theoretischen Wert $(h_t - h_x)$. So ist z. B. die Ansäuerung des Sols *17* $\Delta h = 3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$; für dasselbe Sol *17* ist $h_t - h_x = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$; $BaCl_2$ gibt $\Delta h = 6 \cdot 10^{-4}$.

Dies zeigt, dass die *K*-Ionen nicht alle *H*-Ionen, die sich in oder an den Kolloidteilchen befinden, zu verdrängen imstande sind.

Ob dies einer geringeren Adsorption der *K*-Ionen durch die Teilchen entspricht, oder ob *K*, bei normaler Adsorption, eine nicht äquivalente (geringere) Menge der *H*-Ionen verdrängt — muss durch weitere Versuche entschieden werden.

6. Koagulation.

Wir haben bis jetzt nur die Leitfähigkeitskurve bei der konduktometrischen Titration des Koagulationsprozesses besprochen und haben nichts über diesen Prozess selbst ausgesagt.

Schon die ersten Versuche zeigten, dass kein enger Zusammenhang zwischen der Form der Leitfähigkeitskurve und dem Prozess der sichtbaren Koagulation besteht. Die Leitfähigkeit wächst anfangs rasch an, dann langsamer und verläuft endlich linear. In dem Wendepunkte sind keine sichtbaren Veränderungen im Sol zu bemerken. Bei der Zugabe von Bariumchloridlösung zum Sol wird letzteres allmählich trüber, dann erscheinen Flocken, die rascher und rascher absitzen, bis endlich bei einer gewissen Konzentration des Salzes im Gemische die rasche Koagulation eintritt und die Flüssigkeit von Koagulat scharf abgegrenzt wird. Dieses Stadium nennen wir „völlige Koagulation". Letztere ist mit der Form der Leitfähigkeitskurve nicht verbunden und erfolgt auf dem linearen Teile der Kurve bei einer viel grösseren Menge Salz als dem Wendepunkt entspricht.

Tabelle 7 gibt einige Beispiele des Unterschiedes zwischen den Mengen der Bariumchloridlösung, die einerseits dem Wendepunkt, andererseits der Koagulation entsprechen.

Bei Kaliumsalzen (siehe Tabelle 7) ist diese Diskrepanz noch viel grösser: *KCl* 0·01 norm. ergibt den Wendepunkt bei derselben Zahl Kubikzentimeter wie $BaCl_2$, ist aber unfähig, die Koagulation hervorzurufen. *KCl* 0·1 norm. gibt fast keine Krümmung der Kurve (sehr schwach ausgesprochen, bei einer kleinen Zahl Kubikzentimeter); zur

Koagulation ist eine etwa 100mal grössere Menge dieser Lösung erforderlich als einer 10mal verdünnteren (0·01 norm.) $BaCl_2$-Lösung.

Was die hochwertigen Ionen *Al*, *La*, *Th* anbelangt, rufen sie die völlige Koagulation in Mengen hervor, die nicht weit diejenigen überschreiten, welche den Wendepunkt ergeben.

Tabelle 7. Kubikzentimeter verschiedener Elektrolytlösungen gleicher Konzentration (0·01 norm.), deren Zugabe den Wendepunkt bzw. Koagulation in 1 Liter Sol ergeben.

Sol Nr.	Effekt	Kubikzentimeter Salzlösungen von			
		Th	*Al*	*Ba*	*K*
7	Wendepunkt	45	37	60	60
	Koagulation	50	55	500	—
14	Wendepunkt	58	55	90	90
	Koagulation	80	75	200	—

So kommen wir zu folgendem wichtigen Schluss:

Die Verdrängung der Wasserstoffionen aus den Kolloidteilchen wird bei Zugabe von angenähert äquivalenter Mengen verschiedener Kationen unabhängig von ihrer Valenz beendigt (bei drei- und vierwertigen Kationen wird die Erscheinung durch die Hydrolyse ihrer Salze kompliziert).

Die Koagulation im Gegenteil hängt äusserst eng zusammen mit der Wertigkeit des Kations des Salzes, das die Koagulation hervorruft. Dies ist der Inhalt der bekannten Regel von Schulze-Hardy[1]).

Diese Diskrepanz zwischen den Prozessen der *H*-Ionenverdrängung (Lage des Wendepunktes) und der Koagulation des Sols wurde noch deutlicher bei der Arbeit mit verdünnteren Solen.

Oben (siehe Abschnitt 2) haben wir gesehen, dass bei der Verdünnung des Sols der Wendepunkt nach kleineren Abszissenwerten proportional der Verdünnung verschoben wird. Wird z. B. das Sol 2-, 4-, 8mal verdünnt, so brauchen wir eine 2-, 4-, 8mal geringere Menge Elektrolytlösung, um den Wendepunkt der Leitfähigkeitskurve zu erreichen.

Untersucht man die Mengen Elektrolytlösung, die zur völligen Koagulation ausreichen, so findet man ganz andere Beziehungen.

Fügen wir eine $BaCl_2$-Lösung zu 2-, 4-, 8mal verdünnten Solen, so erfolgt die Koagulation desselben Volumens bei fast gleichen Mengen

[1]) Siehe z. B. R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 4. Aufl. 1922, S. 62 und 76.

zugegebenen $BaCl_2$. Die Konzentration des $BaCl_2$, bei welcher die Koagulation stattfindet, zeigt fast gar keine Abhängigkeit von dem Verdünnungsgrad des Sols.

Fügen wir zum Sol KCl-Lösungen zu, so wächst die Konzentration des KCl, welche die Koagulation bedingt, mit der Verdünnung des Sols.

Solche Salze dagegen, wie $AlCl_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Th(NO_3)_4$, rufen die Koagulation des verdünnteren Sols in kleineren Konzentrationen hervor.

Diese Gesetzmässigkeiten waren schon früher, dank der Arbeiten von Burton und Bishop[1]) und anderer[2]), bekannt. Sie erhalten aber ein besonderes Interesse, wenn wir sie mit denjenigen Gesetzmässigkeiten vergleichen, welche die Verschiebung des Wendepunktes in Abhängigkeit von der Verdünnung des Sols beherrschen.

Um diesen Vergleich durchführen zu können, haben wir bei allen konduktometrischen Titrationsversuchen den Koagulationspunkt oder Zone notiert und auch besondere Versuche angestellt, indem wir zu einem bestimmten Volum Sol die Elektrolytlösung aus einer Bürette hinzufügten und die Koagulation beobachteten.

Bei dieser Arbeitsweise findet immer eine Verdünnung des Sols statt. Bei der Koagulation mit Bariumsalzen hat dies fast keinen Einfluss auf die Konzentration der Salze, welche die völlige Koagulation hervorruft. (Weiter bezeichnen wir diese Konzentration Kw, Koagulationswert, wie üblich.) Bei anderen Salzen muss eine entsprechende Korrektur auf Verdünnung des Sols eingeführt werden.

Die Resultate (in Milligramm-Ion pro Liter) sind in Tabelle 8 angeführt.

Tabelle 8 zeigt, dass der Kw der K-Ionen (bei Sol 7) etwa 2,8 mal grösser wird, wenn wir das Sol 16 mal verdünnen, der Kw der Ba-Ionen (in $BaCl_2$ und $Ba(NO_3)_2$) bei 32 maliger Verdünnung des Sols praktisch konstant bleibt; der Kw der Bleiionen fällt mit der Verdünnung des Sols. Der Abfall des Kw der Bleiionen ist der Verdünnung des Sols nicht proportional. Er ist angenähert der Quadratwurzel aus der Konzentration c des Sols proportional:

$$Kw = a\sqrt{c}.$$

(Siehe Tabelle 8, letzte Spalte.)

---

[1]) Journ. Phys. Chem. **24**, 701 (1920).

[2]) J. Mukhopadyaya, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2024 (1915); J. Mukherjee und N. Sen, Journ. Chem. Soc. Lond. **115**, 461 (1919); H. Weiser, Journ. Phys. Chem. **28**, 232 (1924); K. Sen, P. Ganguly und N. Dhar, Journ. Phys. Chem. **28**, 313 (1924); S. Ghosh und N. Dhar, Journ. Phys. Chem. **29**, 659 (1925); K. Sen, Kolloidzeitschr. **39**, 324 (1926).

Tabelle 8.

kw der Kationen verschiedener Salze bei Verdünnung der Sole.

Sol Nr.	Verdünnung	*Kw* für:					
		K	$Ba(BaCl_2)$		$Ba[Ba(NO_3)_2]$	$Pb[Pb(NO_3)_2]$	
4	1	—	2·97		—	3·19	
	2	—	2·66		—	—	
	4	—	2·64		—	2·00	
	8	—	2·52		—	0·99	
6	1	—	2·72	2·82	2·10	3·47	3·03
	2	—	—	—	—	—	2·32
	4	—	2·62	2·50	2·10	2·06	1·83
	8	—	2·47	2·64	—	—	1·2
	16	—	—	2·66	—	—	0·74
	32	—	3·24	2·70	2·10	0·88	—
7	1	90	5		—		
	4	110	—		—		
	16	250	—		—		

Burton und Bishop[1]) und Ghosh und Dhar[2]) erklären das verschiedene Verhalten der Ionen verschiedener Wertigkeit bei Verdünnung des Sols auf folgende Weise: Die bei hochwertigen Kationen beobachtete Abhängigkeit des *Kw* von der Verdünnung des Sols halten sie für normal. Das umgekehrte Verhalten der einwertigen Kationen wird dem zugeschrieben, dass gleichzeitig mit diesen Kationen auch Anionen adsorbiert werden[3]), die einen entgegengesetzten, peptisierenden Effekt ausüben. Um aber die Erhöhung der *Kw* mit wachsender Verdünnung des Sols zu erklären, müssen die letzteren Autoren annehmen, dass das Verhältnis der adsorbierten *Cl*-Ionen zu der Menge adsorbierter *K*-Ionen bei der Verdünnung des Sols wächst. Solange diese Vermutung nicht durch direkte Versuche bestätigt ist, fehlt dieser Theorie eine experimentelle Base.

Eine andere Erklärung derselben Erscheinungen wird durch Usher[4]) gegeben.

Die hochwertigen Ionen werden stark adsorbiert und die adsorbierte Menge steigt mit der Konzentration des Sols. Sie verschwinden

[1]) Loc. cit. Eine prinzipielle ähnliche Erklärung wurde schon von Kruyt und van der Spek [Kolloidzeitschr. **25**, 1 (1919)] gegeben.

[2]) Kolloidzeitschr. **36**, 129 (1925).

[3]) N. G. Chatterji und N. R. Dhar, Kolloidzeitschr. **33**, 18 (1923); K. Sen und N. Dhar, Kolloidzeitschr. **34**, 262 (1924); S. Ghosh und N. Dhar, Kolloidzeitschr. **35**, 144 (1924) und **36**, 129 (1925).

[4]) Trans. Farad. Soc. **21**, 406 (1925).

aus der Lösung, und dieser Verlust soll durch Zugabe neuer Mengen dieser Ionen kompensiert werden.

Einwertige Ionen werden bei Verdünnung des Sols in grösseren Mengen gebraucht, da 1. das Sol dabei stabiler wird, weil die Dissoziation der an der Oberfläche der Kolloidteilchen adsorbierter Substanz (im Falle des As_2S_3-Sols — H_2S oder eine komplexe sulfarsenige Säure) begünstigt wird und die Zahl der Ladungen dabei wächst; 2. im verdünnteren Sol die verdrängten H-Ionen in einem grösseren Volumen sich verteilen und die Dissoziation des adsorbiert gebliebenen H_2S (oder komplexer Säure) in kleinerem Masse zurückdrängen.

Bei der Koagulation durch zweiwertige Kationen kompensieren sich die beiden entgegengesetzten Effekte der Verdünnung, und wir verstehen daher die oben erwähnte Unabhängigkeit des Kw von der Verdünnung des Sols.

Diese Erklärungen halten wir für wahrscheinlich, mit einigen Ergänzungen: die Frage nach dem Masse der Adsorption verschiedenwertiger Kationen kann nicht als endgültig entschieden gelten[1]; im Falle der Koagulation durch Bleisalze müssen wir nicht nur die Adsorption der Bleiionen und Verdrängung der H-Ionen in acht nehmen, sondern auch die Verdrängung des Arsens durch Blei aus As_2S_3 (siehe weiter unten Abschnitt 7).

Könnten wir anstatt der Verdünnung eine Konzentrationszunahme des Sols herbeiführen, so würde der Kw bei zweiwertigen Kationen angenähert konstant bleiben, bei einwertigen Kationen abfallen und sich demjenigen der zweiwertigen nähern, bei dreiwertigen Kationen wachsen, um sich wiederum demjenigen der zweiwertigen zu nähern.

Man kann sich vorstellen, dass die Koagulationsversuche an äusserst konzentrierten Solen uns eine beträchtliche Annäherung der Kw für Ionen verschiedener Wertigkeit ergeben würden, im Gegensatz zu der Regel von Schulze-Hardy, welche, wie bekannt, gerade für As_2S_3-Sole sehr gut zutrifft.

Der enge Zusammenhang der Kw mit der Konzentration des Sols erklärt die Diskrepanz zwischen den Verhältnissen der Kw verschiedener Ionen, welche von verschiedenen Autoren gefunden wurden. Das Verhältnis der Kw für $Al:Ba:K$, an Solen mittlerer Konzentration gefunden, ist etwa 1:20:1000 (in Millimol pro Liter)[2] bis 1:7,4:531[3]).

[1]) N. R. Dhar, K. C. Sen und S. Ghosh, Journ. Phys. Chem. **28**, 457 (1924); H. Freundlich und H. Zeh, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 65 (1925); N. Dhar und S. Ghosh, Journ. Phys. Chem. **30**, 628 (1926); K. Sen, Kolloidzeitschr. **39**, 140 (1926).

[2]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 4. Aufl., 1922, S. 77.

[3]) H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 385 (1910).

Unser Sol *7* (4,21 g/Liter) ergab die Reihe 1 : 18 : 300. Um die *Kw* der verschiedenen Kationen einander zu nähern, haben wir ein sehr konzentriertes Sol *15* bereitet, das 41 g/Liter As_2S_3 enthielt. Die Koagulationstitration ergab für *Al* : *Ba* : *K* die Reihe:

1 : 2 : 90

(in Millimol, auf Verdünnung korrigiert), wo die *Kw* sich viel weniger unterscheiden als in As_2S_3-Solen üblicher Konzentration. Dieser Versuch bestätigte also unsere oberen Betrachtungen. Wir haben die Absicht, in dieser Richtung weiter fortzuschreiten.

7. Die Adsorption der Kationen.

Wie oben gesagt (siehe Abschnitt 1), bezeichnet der Wendepunkt auf der Leitfähigkeitskurve das Ende der *H*-Ionenverdrängung aus den Kolloidteilchen durch die Metallkationen, die während der Koagulation adsorbiert werden. Dies gibt uns die Möglichkeit, aus der Lage des Wendepunktes indirekte Schlüsse über die Adsorptionsgrenze zu ziehen, d. h. über die Elektrolytkonzentration, bei welcher das Maximum der Adsorption erreicht wird.

Die Adsorption einwertiger Kationen (*K*) wird bei der gleichen Menge zugegebener Grammäquiv. beendet, wie die der zweiwertigen Kationen (*Ba*, *Mg*). Über die dreiwertigen Kationen können wir nicht mit einer grossen Genauigkeit urteilen, da bei ihnen der Wendepunkt, infolge der Hydrolyse der Salze, von der normalen Lage nach links verschoben ist. Jedenfalls auch hier können wir mit einiger Sicherheit aussagen, dass die Adsorptionssättigung annähernd bei derselben normalen Konzentration stattfindet, wie für ein- und zweiwertige Kationen.

Über die Menge der adsorbierten Kationen können wir aus unseren Versuchen leider nur mittelbar schliessen — aus der Menge verdrängter *H*-Ionen (Ansäuerung), mit der Voraussetzung, dass diese Verdrängung streng äquivalent vor sich geht. Über die drei- und vierwertigen Ionen können wir nichts sagen, da die bei ihrer Zugabe zum Sol gemessene Ansäuerung zum Teil durch Einführung der *H*-Ionen mit der Lösung des hydrolysierten Salzes erklärt werden kann. Wir müssen uns also mit dem Vergleich der *K*- und *Ba*-Ionen begnügen. Aus unseren Daten können wir schließen, dass bei Zugabe äquivalenter Mengen der Salze beider Kationen Kalium weniger adsorbiert wird als Barium, da die durch *K*-Salze hervorgerufene Ansäuerung (Verdrängung der *H*-Ionen) kleiner ist als bei *Ba*. In Abschnitt 5 haben wir gezeigt, dass mit einem und demselben Sol *17* *K* die Ansäuerung $\Delta h = 3{,}5 \cdot 10^{-4}$ gibt, während $Ba - \Delta h = 6 \cdot 10^{-4}$.

Was die Adsorption der Kationen der Schwermetalle anbelangt, so wurde hier die vorher bekannte[1]) Verdrängung des Arsens aus As_2S_3 durch die Schwermetallkationen und Fällung des entsprechenden Sulfids gefunden.

Dies wurde quantitativ für Pb und Ag, qualitativ für Cu und Hg festgestellt. Insofern die analytischen Bestimmungen des verschwundenen Kations und des in der Lösung auftretenden Arsens zeigen können, verläuft diese Verdrängung bei Ag bis zu Ende, d. h. bis zur völligen Zerstörung von As_2S_3, bei Pb bis auf 70%. Die Untersuchung der Koagulation von Arsentrisulfidsolen durch Schwermetallsalze wurde in unserem Laboratorium von Frl. R. Ch. Burstein ausgeführt, welcher wir unseren Dank für die Bewilligung, ihre Resultate in dieser Arbeit zu veröffentlichen, aussprechen möchten.

Die gefundene Verdrängung von Arsen durch Blei hat uns erlaubt, die ungewöhnliche Form der Leitfähigkeitskurve bei der konduktometrischen Titration von Arsentrisulfidsolen durch $Pb(NO_3)_2$-Lösungen zu erklären. Wie oben gesagt, erhält man dabei eine Gerade: die Leitfähigkeit wächst bei Zugabe von $Pb(NO_3)_2$ zum Sol linear. Dies kann in folgender Weise erklärt werden. Am Anfang verdrängt das Pb^{++} die H-Ionen aus der komplexen sulfarsenigen Säure (nach Paulis Vorstellungen) oder dem Schwefelwasserstoff, den man sich auf der Oberfläche der Teilchen als adsorbiert vorstellen kann. Dabei geht die übliche Ansäuerung vor sich nach der Gleichung:

$$3\,H_2S + 3\,Pb(NO_3)_2 = 3\,PbS + 6\,HNO_3.$$

Diese Ansäuerung wird aber nach Erschöpfung sämtlicher H-Ionen der Teilchen nicht beendet, wie dies der Fall ist bei der Titration des As_2S_3 mit Leichtmetallsalzen. Weiter erfolgt die Bildung und Fällung von Bleisulfid und Verdrängung von As in die Lösung mit gleichzeitiger Bildung von Salpetersäure nach der Gleichung:

$$As_2S_3 + 3\,Pb(NO_3)_2 + 3\,H_2O = 3\,PbS + As_2O_3 + 6\,HNO_3.$$

Die Ansäuerung wird also in demselben Tempo wie früher fortgesetzt und die Leitfähigkeit wird durch die erscheinenden H-Ionen linear erhöht.

8. Diskussion der Resultate.

Es wurde in Abschnitt 2 gezeigt, dass bei der Verdünnung des Sols, d. h. bei der Verminderung der Menge von As_2S_3 im gegebenen Volum, die Menge zugegebener Salzlösung, welche den Übergang zum

[1]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 4. Aufl., 1922, S. 291.

linearen Teil der Leitfähigkeitskurve (Wendepunkt) bedingt, im gleichen Verhältnis vermindert wird. Dieser Wendepunkt bezeichnet das Ende der *H*-Ionenverdrängung aus den Kolloidteilchen; und gleichzeitig das Ende der Adsorption der entsprechenden Kationen, oder wenigstens eine merkliche Veränderung des Tempos dieser Adsorption.

Es scheint uns wesentlich, dass die nach dieser Methode untersuchte Adsorption ganz anderen Regelmässigkeiten unterworfen ist, als die Elektrolytkoagulation der Kolloidlösungen, welche nach Freundlichs[1]) Vorstellungen mit der Ionenadsorption aufs engste verknüpft ist. Wie bekannt, spielt bei der Koagulation die Konzentration des eingeführten Elektrolyts (besonders die Konzentration desjenigen Ions, das einen den Kolloidteilchen entgegengesetzten Ladungssinn hat) im Sol eine entscheidende Rolle. Die Adsorption dieser Ionen wird aber dann beendet, wenn eine bestimmte Menge dieser Ionen (fast unabhängig von ihrer endgültigen Konzentration) einer gegebenen Menge von Kolloidteilchen zugesetzt ist[2]).

Ausserdem, wie oben (siehe Abschnitt 7) gezeigt, wird die Adsorption von Kationen verschiedener Valenz bei äquivalenten Mengen zugegebener Kationen beendet, unabhängig von ihrer Wertigkeit, indem die Koagulation, nach der Regel von Schulze-Hardy, durch ganz verschiedene Konzentrationen der Kationen hervorgerufen wird, in Abhängigkeit besonders von ihrer Wertigkeit.

Also zwingen uns die Resultate dieser Arbeit die Adsorption der Kationen bei der Koagulation von der Koagulation selbst scharf zu trennen. Über den Zusammenhang dieser beiden Erscheinungen können wir vorläufig nur folgende empirische Regel aussagen:

Damit die Koagulation des negativ geladenen As_2S_3-Sols durch zugefügte Kationen stattfindet, muss vorher die Adsorption dieser Kationen durch die Kolloidteilchen und die Verdrängung sämtlicher (wie bei Ba^{++}) oder eines Teiles (wie bei K) der *H*-Ionen beendet sein.

Zur Elektrolytkoagulation der As_2S_3-Sole ist die Adsorption der Kationen eine notwendige aber unzureichende Bedingung, da nachdem sie schon beendet ist, muss man dem Sol noch eine gewisse Menge dieser Kationen hinzufügen, welche von ihrer Wertigkeit abhängt. Für drei- und vierwertige Kationen ist diese Menge gering, für zweiwertige Kationen bedeutend, für einwertige Kationen sehr gross.

---

[1]) Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 569 ff.

[2]) Auf den Mechanismus dieser Adsorption und der dadurch bedingten *H*-Ionenverdrängung möchten wir in einer folgenden Mitteilung zurückkommen.

Ausser den adsorbierten Kationen muss ein bestimmter Überschuss derselben Kationen in der intermizellaren Flüssigkeit sich befinden, um die Koagulation herbeizuführen. Die Konzentration dieser überschüssigen Kationen ist durch ihre Wertigkeit, in Übereinstimmung mit der Regel von Schulze-Hardy, und zum Teil durch ihre individuellen Eigenschaften bestimmt.

Welcher ist der Grund für die Notwendigkeit dieser überschüssigen Kationen? Hier kommen wir zur fundamentalen Frage über das Wesen der Koagulation, welche bis jetzt noch nicht als gelöst betrachtet werden kann. Die Resultate dieser Arbeit geben auch keine genügenden Daten zu ihrer Lösung.

Wir hoffen, in folgenden Untersuchungen diesem Problem näher zu treten. Die aktuellste Frage ist die folgende: Wird im Wendepunkte das kritische Potential erreicht, d. h. kann die Adsorption der Kationen durch die Kolloidteilchen (und die gleichzeitige Verdrängung der H-Ionen) das ζ-Potential bis zum kritischen Wert vermindern? Eine entsprechende Untersuchung ist in unserem Laboratorium begonnen. Die vorläufigen Versuche scheinen gezeigt zu haben, dass das kritische Potential nicht im Wendepunkte, sondern im Punkte (oder Zone) der Koagulation erreicht wird. Ist dies richtig, so müssen wir schliessen, dass die Adsorption der Kationen und die H-Ionenverdrängung zur Erreichung des kritischen Potentials nicht genügen; es ist dafür ein bestimmter Überschuss dieser Kationen in der intermizellaren Flüssigkeit nötig.

Seit langem hat es an Versuchen[1] nicht gefehlt, die Elektrolytkoagulation der Kolloide durch Erreichung des Löslichkeitsproduktes beider in Betracht kommenden Ionenarten zu erklären. Dies sind: das den Kolloidteilchen entgegengesetzt geladene Ion des Elektrolyts und das stabilisierende Ion der Kolloidteilchen (im Falle der $(As_2S_3)_nSH_2$ ist dies SH^- oder S^{--}).

Unsere experimentellen Resultate scheinen dieser Theorie zu widersprechen.

Würde sie richtig sein, so sollte der Kw aller die Koagulation hervorrufenden Elektrolyte mit der Verdünnung des Sols steigen, um die Verminderung der Konzentration stabilisierender Ionen zu kompensieren und den Löslichkeitsprodukt konstant zu erhalten.

---

[1]) Siehe z. B. W. Pauli und G. Walter, Kolloidchemie, Beihefte **17**, 256 (1923); F. Usher, loc. cit.

In unseren Versuchen[1]) aber wurde dies nur an einwertigen Kationen beobachtet. Bei zweiwertigen Kationen (leichter Metalle) bleibt der *Kw* bei Verdünnung des Sols nahezu konstant. Bei *Pb*, *Al* usw. fällt ihr *Kw* mit der Verdünnung des Sols ab. In diesen Fällen tritt die Koagulation ein noch bevor eine solche Menge fremder Kationen zugegeben wird, welche zur Erreichung des konstanten Löslichkeitsproduktes nötig ist.

Es kann also die Theorie, welche die Koagulation der As_2S_3-Sole durch Überschreitung des Löslichkeitsprodukts erklärt, in ihrer einfachsten Form nicht gelten. Vielleicht könnte man eine Analogie zwischen den Koagulationserscheinungen und denjenigen finden, die bei dem Mitreissen verschiedener Salze durch schwerlösliche Körper beobachtet werden[2]). Auch hier werden Verbindungen niedergeschlagen bevor ihr Löslichkeitsprodukt erreicht ist. Aber in beiden Fällen, bei der Koagulation wie bei den Panethschen[3]) Adsorptionserscheinungen, haben wir vielmehr mit Ausnahmen als mit Bestätigungen der Regel des konstanten Löslichkeitsprodukts zu tun.

9. Zusammenfassung.

1. Die Methode der konduktometrischen Titration wurde zur Untersuchung der Prozesse, welche die Elektrolytkoagulation von Arsentrisulfidsolen begleiten, angewandt.

2. Bei Zugabe von Elektrolytlösungen zum As_2S_3-Sol wächst die Leitfähigkeit anfangs rasch an, dann langsamer und verläuft endlich linear. Der rasche Anstieg der Leitfähigkeit am Anfang der Titration hängt mit der Verdrängung der rasch beweglichen *H*-Ionen durch die Kationen der zugegebenen Elektrolytlösung zusammen.

3. Der Beginn des linearen Teiles auf der Leitfähigkeitskurve (Wendepunkt) zeigt das Ende der *H*-Ionenverdrängung an. Er liegt bei der Titration mit verschiedenen ein- und zweiwertigen Kationen bei äquivalenten Mengen zugesetzter Elektrolyte und trifft mit dem Leitfähigkeitsminimum bei der Laugetitration annähernd zusammen.

4. Die aus der Form der Leitfähigkeitskurve berechnete Ansäuerung stimmt mit derjenigen überein, die nach einer früher an-

---

[1]) Um die oben erwähnte Theorie genau zu prüfen, sollte eigentlich der Anfang, nicht das Ende der Fällung beobachtet werden. Da aber kaum eine Methode vorliegt, den ersteren objektiv festzustellen, und zweifellos ein enger Zusammenhang zwischen beiden besteht, haben wir in unseren Versuchen die völlige Koagulation verfolgt.

[2]) O. Hahn, Ber. d. D. Chem. Ges. **59**, 2014 (1926); Naturwiss. **14**, 1196 (1926).

[3]) Physik. Zeitschr. **15**, 924 (1915).

gegebenen indirekten Methode gefunden wird, nicht aber mit denjenigen Werten, die aus potentiometrischen Messungen mit der Chinhydronelektrode bestimmt werden.

5. Infolge der Hydrolyse der Salze von drei- und vierwertigen Kationen ist bei der Titration mit diesen Salzen der Wendepunkt nach links verschoben, und die Ansäuerung kann nicht aus der Form der Leitfähigkeitskurve gefunden werden.

6. Bei der Verdünnung des Sols verändert sich die Lage des Wendepunktes (die Menge zugegebener Elektrolytlösung) direkt proportional der Konzentration des Sols, umgekehrt proportional der Konzentration der Elektrolytlösung. Die Koagulationswerte verändern sich dabei nach ganz anderen Gesetzmässigkeiten. Bei der Konzentrierung des Sols vermindert sich der Unterschied zwischen den Koagulationswerten der Kationen verschiedener Wertigkeit.

7. Die Regel von Schulze-Hardy gilt nur für die Koagulation, nicht für die Lage des Wendepunktes, der das Ende der H-Ionenverdrängung durch adsorbierte Kationen angibt. Diese beiden Prozesse muss man streng unterscheiden.

8. Um die Koagulation des kolloidalen As_2S_3 hervorzurufen, muss man mittels eines Kations sämtliche oder einen (für jedes Kation bestimmten) Teil der mit den Kolloidteilchen verbundenen H-Ionen verdrängen und ausserdem einen gewissen Überschuss derselben Kationen zusetzen, der desto grösser sein muss, je niedriger die Wertigkeit des Kations.

9. Die konduktometrische Titration des Koagulationsprozesses erlaubt indirekte Schlüsse über die Adsorption der zugesetzten Kationen an den Kolloidteilchen zu ziehen. Die Adsorption von Kationen verschiedener Valenz erreicht ihr Maximum bei annähernd gleichen Äquivalentkonzentrationen; die Menge der dabei adsorbierten Kationen scheint aber verschieden zu sein.

10. Die Abhängigkeit des Kw der Kationen verschiedener Valenz von der Verdünnung des As_2S_3-Sols scheint gegen die Annahme zu sprechen, dass die Koagulation durch Überschreitung des Löslichkeitsproduktes von zugegebenem und stabilisierendem Ion erklärt werden kann.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.

Elektrochemie des Systems Benzamid—Brom—Nitrobenzol.

Von

W. Finkelstein und **O. Kudra.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 10. 27.)

Einer[1]) von uns hat aus seiner Untersuchung über die elektrochemischen Eigenschaften des Systems Benzamid—Brom den Schluss gezogen, dass das Molekül des Laurentschen Brom—Benzamides ($C_6H_5CONH_2Br_2$) ionogene Natur besitzt. Es erschien uns deshalb wichtig, die Eigenschaften des neugefundenen Elektrolyts in einem anderen Lösungsmittel zu untersuchen. Wir fanden, dass die Lösungen des Brom—Benzamids in Nitrobenzol eine ziemlich hohe elektrische Leitfähigkeit haben. Es ist zu bemerken, dass für das Nitrobenzol wenig gut leitender Elektrolyte gefunden ist, obwohl seine Dielektrizitätskonstante gleich 35·9 ist[2]).

Die Materialien für unsere Untersuchung wurden sorgfältig gereinigt[3]). Das Brom und das Nitrobenzol wurden in zugeschmolzenen Ampullen und das Benzamid über P_2O_5 aufbewahrt.

§ 1. Leitfähigkeitsmessungen.

Für alle Untersuchungen wurde das Elektrolyt ($C_6H_5CONH_2Br_2$) folgender Weise bereitet: Zu der Lösung von Brom in Nitrobenzol wurde eine dem Brom äquivalente Menge von Benzamid zugefügt und zur vollständigen Auflösung die Lösung etwas erwärmt. Die Konzentration in jeder Messungsreihe wurde durch Zusatz von $C_6H_5NO_2$ geändert. Die Messungen wurden in Leitfähigkeitsgefässen mit blanken *Pt*-Elektroden durchgeführt.

Die Dichten wurden mittels Piknometer kleinen Inhalts gemessen.

---

[1]) W. Finkelstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 46 (1926).

[2]) Nach G. Bredig (1923) bei 26° C. Siehe P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen. II. Teil, Leipzig 1924, S. 261.

[3]) Siehe W. Finkelstein, loc. cit. und Bruner und Galecki, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 516 (1913).

Die Leitfähigkeitsmessungen sind bei 25° C (0·79 bis 19·22 % $C_6H_5CONH_2Br_2$) und bei 35° C (10·54 bis 52·19 %) durchgeführt[1]. In den Tabellen 1 und 2 sind die spezifischen und molekularen Leitfähigkeiten bei 25° und 35° C und in der Tabelle 3 die spezifischen Gewichte angeführt.

Tabelle 1. $t = 25°$ C.

Nr.	$C_6H_5CONH_2Br_2$ in Prozent	Spez. elektr. Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^3$ ℧	Verdünnung φ in Kubikzentimeter	Molare Leitfähigkeit μ
1	0·79	0·020	29730	0·61
2	1·39	0·046	16855	0·78
3	2·05	0·085	11415	0·97
4	3·98	0·201	5833	1·17
5	5·33	0·305	4330	1·32
6	6·91	0·45	3321	1·49
7	7·91	0·52	2892	1·51
8	8·00	0·53	2857	1·52
9	12·52	0·94	1795	1·69
10	12·76	0·96	1758	1·68
11	12·92	1·06	1737	1·84
12	14·70	1·24	1515	1·88
13	19·22	1·66	1141	1·90

Tabelle 2. $t = 35°$ C.

Nr.	$C_6H_5CONH_2Br_2$ in Prozent	Spez. elektr. Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^3$ ℧	Verdünnung φ in Kubikzentimeter	Molare Leitfähigkeit μ
1	10·54	0·67	2180	1·47
2	14·18	1·02	1592	1·62
3	17·25	1·35	1290	1·74
4	19·35	1·61	1141	1·84
5	21·82	1·90	1002	1·90
6	23·75	2·13	913	1·95
7	27·10	2·42	791	1·91
8	27·19	2·44	787	1·92
9	32·68	2·91	641	1·87
10	38·87	3·53	526	1·86
11	44·01	3·83	457	1·75
12	52·19	4·56	376	1·72

Wie es aus der Fig. 1 zu sehen ist, nimmt die spezifische Leitfähigkeit bis auf 52 % von $C_6H_5CONH_2Br_2$ zu. Die beiden Leitfähigkeitskurven (bei 25° C und bei 35° C) gehen im Messbereiche 10 bis 20 % fast parallel. Für diesen Messbereich ist der Temperaturkoeffizient negativ.

[1] Die Lösungen von $C_6H_5CONH_2Br_2$ in Nitrobenzol besitzen die Eigenschaft, leicht den überkühlten Zustand zu behalten, weshalb die Lösungen höchster Konzentrationen (bei 25° C von etwa 15 % und bei 35° C von etwa 45 %) übersättigte sind.

Tabelle 3.

$C_6H_5CONH_2Br_2$ in Prozent	$d_{4^\circ}^{25^\circ}$	$C_6H_5CONH_2Br_2$ in Prozent	$d_{4^\circ}^{35^\circ}$
1·23	1·202	3·56	1·195
1·47	1·213	14·69	1·248
4·47	1·217	30·10	1·322
8·00	1·232	47·87	1·421
13·50	1·253	52·19	1·431
19·22	1·280		

Es muss hier besonders die relativ grosse Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen unterstrichen werden. Die Leitfähigkeit der Nitrobenzollösungen von Brom ist nach Bruner und Galecki[1]) der Ordnung 10^{-6}.

Fig. 1.

Das Benzamid bei 25 bis 35° C löst sich sehr wenig in Nitrobenzol auf und ändert seine Leitfähigkeit nicht. Es gelang uns doch, eine 13·8 %ige Lösung von Benzamid in $C_6H_5NO_2$ bei 120° C zu erhalten, die eine Leitfähigkeit von etwa 10^{-5} ℧ hatte. Diese Lösung entspricht an Gehalt von Benzamid einer 27·3 %igen Lösung von $C_6H_5CONH_2Br_2$. Wir erlauben uns folgende Annäherungsrechnung durchzuführen. Für die 27·3 %ige Lösung von $C_6H_5CONH_2Br_2$ nehmen wir denselben Temperaturkoeffizient an, den die 19 %ige Lösung im Temperaturbereiche 25 bis 35° C besitzt, und finden für die 27·3 %ige

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 519 (1913).

Lösung eine Leitfähigkeit bei 120° C von $1{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$ ℧; sie ist also 120 mal grösser, als die Leitfähigkeit, die dasselbe System ohne Brom bei 120° C besitzt.

Die Molekularleitfähigkeitskurven (Fig. 2) sind typische anomale Kurven mit einem Maximum, das bei $\varphi \cong 900$ cm³ für 35° C liegt.

Mit der Zeit verändert sich die Leitfähigkeit der Lösungen (sogar bei Überschuss an Brom) nicht.

Ein Überschuss an Brom gegen die Formel $C_6H_5CONH_2Br_2$ hat einen ganz deutlichen Einfluss. Die Leitfähigkeit nimmt in diesem Falle zu, wie es aus der Tabelle 4 zu sehen ist. Schon sehr kleine Überschüsse an Brom (2 bis 3 %, gegen die ganze Lösung) erhöhen merk-

Fig. 2.

lich die spezifische Leitfähigkeit. In der Tabelle 4 sind: $\varkappa_1$ die spezifische Leitfähigkeit der Lösung mit überschüssigem Brom, $\varkappa_2$ die spezifische Leitfähigkeit derselben Lösung ohne Bromüberschuss (aus der Tabelle 2 und Fig. 1 durch Interpolation erhalten).

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Zusammensetzung der Lösung			$\varkappa_1 \cdot 10^3$ ℧	$\varkappa_2 \cdot 10^3$ ℧
	$C_6H_5CONH_2Br_2$ in Prozent	$C_6H_5NO_2$ in Prozent	Bromüberschuss in Prozent		
1	42·10	55·50	2·40	4·24	3·87
2	31·85	66·30	1·85	3·20	2·91
3	28·35	70·01	1·64	2.82	2·59
4	11·96	84·76	3·28	1·12	0·85
5	14·43	83·84	1·73	1·24	1·15

§ 2. Konduktometrische Bestimmung der Zusammensetzung des Elektrolytes.

Viele Forscher haben sich mit der konduktometrischen Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung der leitenden Komplexverbindungen bedient[1]) und es ist besonders die Arbeit von L. Tschugaeff und K. Kobljanski[2]) zu erwähnen, da wir in unserer Arbeit die Methode dieser Forscher ausgenutzt haben. Tschugaeff und Kobljanski haben die Leitfähigkeit der Lösungen der Komplexverbindungen $[PtS''Cl_2]$[3]), als Funktion der zu diesen Lösungen zugefügten Mengen

Fig. 3.

von Disulfid, untersucht und fanden, dass die Kurven, welche graphisch diese Funktion darstellen, eine der Verbindung $[PtS''_2]Cl_2$ entsprechende Biegung zeigen. Auf ganz ähnlicher Weise haben auch wir die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Brom in Nitrobenzol, als Funktion der Konzentration des in kleinen Mengen zu diesen Lösungen zugefügten Benzamids, untersucht. In der Fig. 3 ist eine graphische Darstellung zweier solcher Versuche gegeben; die Abszissen zeigen die

---

1) P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, Bd. III, Leipzig 1924.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **83**, 8 (1913).

3) S'' ist ein Symbol, das zur Bezeichnung eines Disulfidmoleküls dient.

Zahl Mole $C_6H_5CONH_2$ pro 1 Mol Br_2, die Ordinaten — die Leitfähigkeit (λ) der zwischen den Elektroden sich befindenden Lösungsschicht. Es waren sechs Versuche durchgeführt. Alle Kurven zeigen eine Biegung bei etwa 1 Mol $C_6H_5CONH_2$ pro 1 Mol Br_2, woraus man schliessen darf, dass wirklich das Laurentsche Bromid ($C_6H_5CONH_2Br_2$), als Elektrolyt in unserem leitenden System fungiert.

§ 3. Elektrolyse und Zersetzungsspannung.

Es waren zwei Elektrolysen mit Brunerschen Silberanoden durchgeführt. Die Resultate dieser Versuche sind in der Tabelle 5 angeführt. Zwecks Strommengemessung diente ein Silbercoulombmeter.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Stromstärke in Amp.	Im Coulombmeter abgeschiedene Silbermenge in Gramm	Bromabscheidung nach dem Coulombmeter berechnet in Gramm	Zunahme der Anode in Gramm	Versuchsfehler in Prozent
1	0·14	0·3502	0·2594	0·2642	+ 1·85
2	0·16	0·6040	0·4475	0·4595	+ 2·68

Im Bereiche von etwa 3 % entspricht die Menge des an der Anode abgeschiedenen Brom dem Faradayschen Gesetze. Als Kathode diente ein Pt-Blech, an dessen Fläche die farblosen Kristalle von Benzamid sich abschieden (es bildete sich an der Kathode eine rauhe Schicht von $C_6H_5CONH_2$). Deshalb ist es sehr wahrscheinlich, dass an der Kathode das Ion $C_6H_5CONH_2^{++}$ sich entladet.

Die Zersetzungsspannungskurve, so eben, wie für die Bromlösung desselben Elektrolytes[1]) ist eine gerade Linie. Wir führten drei Zersetzungsspannungsmessungen durch: zwei für 10 %ige und eine für 5·35 %ige Lösungen.

§ 4. Konzentrationsketten.

Ausser den schon oben angeführten elektrochemischen Untersuchungen haben wir noch die elektromotorischen Kräfte der Konzentrationsketten zu messen geprüft. Da diese Messungen zu Resultaten führten, die theoretisch für uns unklar blieben, müssen diese Messungen als Thema für eine besondere Untersuchung dienen, und die in den nächsten Zeilen angeführten Resultate bitten wir, als eine vorläufige Mitteilung zu betrachten.

---

[1]) W. Finkelstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 307 (1925).

Ein U-Rohr, dass an seiner Biegung mit einem Hahne versehen war, diente uns als Messungsgefäss. Eine stark leitende konzentrierte Lösung von $C_6H_5CONH_2Br_2$ in $C_6H_5NO_2$ mit einem Überschusse an Brom wurde in einen seiner Schenkel hineingegossen, der zweite Schenkel wurde mit einer etwa 20 bis 30mal weniger leitenden Lösung gefüllt. Man tauchte dann in die beiden Flüssigkeiten gleiche *Pt*-Elektroden hinein. Die so erhaltenen Ketten mussten als Konzentrationsketten fungieren, in welchen der Überschuss an Brom neben der unangreifbaren *Pt*-Elektrode als Bromelektrode diente. In der konzentrierten Lösung musste also die Reaktion: $2\,Br^- \rightarrow Br_2 + 2\,\Theta$ und in der verdünnten die umgekehrte stattfinden. Die Elektrode, welche in die konzentrierte Lösung eingetaucht war, musste deshalb der negative Pohl der Kette sein. Die EMK einer solchen Kette kann ännähernd nach der Formel:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}\ ^{1)}$$

($\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ sind die spezifischen Leitfähigkeiten der beiden Lösungen) berechnet sein.

Es wurden folgende Ketten gemessen:

A.	(+)	Westonisches Normal-element (e_n)	(—)	*Pt*	Konzentrierte Lösung	Verdünnte Lösung	*Pt*	$= e_x$

$$e_x > e_n$$

und zwecks Kontrolle:

B.	(+)	Westonisches Normal-element (e_n)	(—)	*Pt*	Verdünnte Lösung	Konzentrierte Lösung	*Pt*	$= e'_x$

$$e'_x < e_n.$$

Die Messungen der Ketten A und B ergaben gleiche Werte für die EMK der Konzentrationselemente. Die Resultate dieser Versuche sind in der Tabelle 6 angeführt.

Tabelle 6. $t = 16^\circ$ C.

Versuch Nr.	Elektrische Leitfähigkeit σ		EMK (berechnet nach der Formel) in Volt	EMK (aus dem Versuche gefunden) in Volt
	der konzentrierten Lösung $\varkappa_1 \cdot 10^3$	der verdünnten Lösung $\varkappa_2 \cdot 10^3$		
1	1·62	0·078	0·077	0·081
2	1·75	0·056	0·080	0·076
3	0·67	0·025	0·083	0·079

[1]) Siehe P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, Bd. I, S. 227 und W. Finkelstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 323 (1925).

Die berechneten und gefundenen Werte für die EMK der Konzentrationsketten sind einander ziemlich nahe. Doch wurde gefunden, dass die EMK dieser Ketten eine der theoretischen umgekehrte Richtung besitzt, die Elektrode, welche in die konzentrierte Lösung eingetaucht war, diente als Anode. Ein Kontrollversuch mit ($KBr + Br_2$) Wasserlösungen ergab die von der Theorie erwarteten Resultate. Wir erlauben uns diese Resultate ohne Erklärung und Schlüsse jeweils zu lassen [1]).

§ 5. Schlussfolgerungen.

Vom Standpunkte der Theorien der elektrolytischen Dissoziation sind die elektrochemischen Untersuchungen ternärer Systeme ein sehr wichtiges Material. Schon aus dem Falle, dass zwei Stoffe A und B, jedes für sich allein im Lösungsmittel C gelöst, keine leitende Lösungen geben, und beide gleichzeitig in demselben Lösungsmittel C gelöst, ein gut leitendes System bilden, darf man schliessen, dass die elektrolytische Dissoziation mit der Bildung solcher komplexen Moleküle verbunden ist, die in einem Korrespondenzzustande [2]) mit den Molekülen des Lösungsmittels sich befinden. Hier ist besonders interessant, zu erwähnen, dass das Brom—Benzamid sich schlecht in Benzol löst und keine leitenden Lösungen damit bildet.

Der Einfluss der überschüssigen Brommengen auf die elektrische Leitfähigkeit muss man mit der grossen Ionisierungskraft, die das Brom gegen das Brombenzamid besitzt, in Zusammenhang bringen. Im Falle eines Bromüberschusses haben wir es mit zwei unabhängigen Prozessen zu tun, die sich überlagern: 1. elektrische Dissoziation einiger Elektrolytmoleküle unter Wirkung des Nitrobenzols als Lösungsmittel und 2. elektrische Dissoziation der anderen Elektrolytmoleküle unter Wirkung des überschüssigen Broms. Vom Standpunkte der Hypothese der elektrochemischen Resonanz (von W. Plotnikow) ist hier kein Widerspruch zu sehen, da es selbstverständlich ist, dass die sich in der Lösung frei befindenden Brommoleküle die noch nichtdissoziierten Moleküle des Elektrolyts durch einen Resonanzprozess [3]) zum ionisierten Zustande bringen können.

Das geradlinige Zersetzungsspannungsdiagramm kann ganz analog den ähnlichen Kurven, die einer von uns [4]) schon früher bekommen

[1]) Einer von uns ist jetzt mit der Ausarbeitung einer Methode beschäftigt, die erlauben soll, die Konzentrationsketten bei Ausschluss von Diffusion zu untersuchen.

[2]) W. Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 236 (1926).

[3]) Siehe W. Plotnikow, loc. cit.

[4]) W. Finkelstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 306 (1925).

hat auf Grund folgender thermischen Dissoziation (die Dämpfe über der Lösung bestehen aus Brom) erklärt werden:

$$C_6H_5CONH_2Br_2 \rightleftarrows C_6H_5CONH_2 + Br_2.$$

Die Produkte der thermischen Dissoziation wirken depolarisierend und die gerade Linie entspricht der Unveränderlichkeit des Systems bei diesen Versuchen.

Es steht deshalb die Zersetzungsspannungskurve mit folgender Ionisierungsgleichung des Elektrolytes in vollem Einklange:

$$C_6H_5CONH_2Br_2 \rightleftarrows C_6H_5CONH_2^{++} + 2\,Br^-.$$

Ergebnisse.

1. Es wurde die elektrische Leitfähigkeit des Systems

$$C_6H_5CONH_2 - Br_2 - C_6H_5NO_2$$

untersucht. Die spezifische Leitfähigkeit der Lösungen von $C_6H_5CONH_2Br_2$ in $C_6H_5NO_2$ nimmt bis auf 52 % an Elektrolyt zu.

2. Die Kurven der molekularen Leitfähigkeit sind anomaler Natur. Bei 35° C zeigt die Kurve bei $\varphi \cong 900$ cm³ ein Maximum.

3. Der Überschuss an Brom entspricht einer Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit, was auf Grund der Hypothese der elektrochemischen Resonanz zu erwarten ist.

4. Konduktometrisch war es gefunden, dass in diesem System das Laurentsche Bromid $C_2H_5CONH_2Br_2$ wirklich als Elektrolyt fungiert.

5. Bei der Elektrolyse scheidet sich an der Anode Brom im vollen Einklange mit dem Faradayschen Gesetze ab; an der Kathode scheiden sich Benzamidkristalle ab.

6. Eine Zersetzungsspannung ist nicht gefunden, was wir mit der Depolarisationswirkung der Produkte der thermischen Dissoziation erklären.

7. Die Untersuchung der Konzentrationsketten zeigte eine der theoretisch umgekehrten Richtung der EMK. Die Versuche mit den Konzentrationsketten sind vorläufig mitgeteilt.

Kijew, Phys.-Chem. Laboratorium d. Kijew. Polytechn. Institut.
September 1927.

Experimenteller Beitrag zur Theorie der heterogenen Reaktionen.

Von

G. Adhikari und **J. Felman.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 10. 1927.)

I.

Obwohl die Thermodynamik, die zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen möglichen Geichgewichte formal vollständig beherrscht, so blieb doch immer das Bedürfnis zu ihrem kinetischen Verständnis lebendig. Clausius[1]) hat zuerst das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen dynamisch zu verstehen gesucht, nämlich als Ergebnis entgegengesetzter Vorgänge, bei denen die Zahl der in der Zeiteinheit aus einem Zustande in dem anderen übergehenden Moleküle gleich der ist, die in entgegengesetzter Richtung übergehen. Im Gleichgewicht muss also z. B. die von der Oberfläche f einer Flüssigkeit verdampfende Zahl von Molekülen gleich der sein, welche aus dem Dampf unter dem Druck p auf ihr kondensiert werden: $n = f \cdot p \cdot \alpha$. Hierbei ist α der Bruchteil der einfallenden Moleküle, die nicht reflektiert, sondern wirklich kondensiert werden. Diese Beziehung ist experimentell bestätigt, und zwar zeigte sich in den untersuchten Fällen, dass $\alpha = 1$ war, so dass im Falle des Gleichgewichts zwischen einer Flüssigkeit und dem Dampf das kinetische Verständnis des Gleichgewichts befriedigend erreicht worden ist.

Gibbs[2]) machte 1876 in seinen thermodynamischen Untersuchungen des heterogenen Gleichgewichts bereits die Bemerkung, dass der Molekularaustausch zwischen Dampf und Kristallen einen andersartigen Mechanismus besitzen müsse als zwischen Dampf und einer Flüssigkeit.

Insbesondere aber stiess die kinetische Deutung des heterogenen Gleichgewichts zwischen einer Gasphase und einem oder mehreren festen Bodenkörpern auf eine ernsthafte Schwierigkeit. Versucht man

---

[1]) Mechanische Wärmetheorie, Kap. 14.

[2]) Über das Gleichgewicht heterogener Stoffe (deutsche Ausgabe), S. 380.

ein solches heterogenes Gleichgewicht analog dem Verdampfungsgleichgewicht kinetisch zu verstehen, so muss z. B. im Gleichgewicht

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion von rechts nach links geht, gleich dem Produkt aus dem Druck der Kohlensäure p_{CO_2}, der Oberfläche des CaO f_{CaO} und dessen Akkommodationskoeffizienten α sein:

$$Vr \cdot l = \alpha p_{CO_2} \cdot f_{CaO},$$

andererseits sollte die Dissoziationsgeschwindigkeit proportional der Oberfläche des Karbonats f_{CaCO_3} sein: $Vl \cdot r = K \cdot f_{CaCO_3}$. Nun sollen die beiden entgegengesetzten Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen. Daher folgt $p_{CO_2} = \frac{K \cdot f_{CaCO_3}}{\alpha \cdot f_{CaO}}$. Nach dieser Gleichung müsste der Kohlensäuredruck von der Oberflächengrösse der Bodenkörper abhängig sein, also auch von ihrem Mengenverhältnis. Diese Folgerung steht im Widerspruch zum Experiment und zur Thermodynamik. Eine Lösung dieses Widerspruchs wurde zuerst von Ostwald[1]) in der Annahme gefunden, dass die Reaktion nur an den Berührungsstellen der beiden festen Körper stattfinden könne. Diese Ostwaldsche Kontakthypothese geriet jedoch in einer Zeit, in der die Realität der Moleküle noch in Frage gestellt wurde, sehr bald in Vergessenheit.

Diese Hypothese schien um so eher entbehrlich zu sein, als inzwischen Horstmann eine andere Lösung des Widerspruchs vorgeschlagen hatte.

Van t'Hoffs Theorie der festen Lösungen gestattete, jeden Kristall als ein Gemisch anzusehen, auch wenn die Mengen der einzelnen Komponenten jedem analytischen Nachweis unzugänglich blieben.

Horstmann[2]) denkt sich Karbonat und Oxyd als die beiden koexistierenden Schichten zweier wenig mischbarer Substanzen, wie etwa Wasser und Benzol. Dann ist selbstverständlich, dass über beiden Phasen jede Komponente den gleichen Partialdruck besitzt, also auch derselbe Kohlensäuredruck unabhängig vom Mengenverhältnis herrscht. Thiele[3]) vertritt seit 1913 die Ansicht, dass die Aussagen der Phasenregel und der kinetischen Theorie auch ohne Annahme der festen Lösungen nebeneinander bestehen können. Die Porosität der Bodenkörper soll es ermöglichen, dass sich im Gleichgewicht unabhängig von der Menge stets Körper gleicher Oberfläche ausbilden. Damit wird

[1]) Allgemeine Chemie (1. Auflage) **1**, 747 (1887).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 1 (1890).
[3]) Küster und Thiele, Lehrb. d. allgem. Chemie **1**, 669 (1913).

die Oberflächenbeschaffenheit in die Gleichgewichtsbedingungen für Phasenregel eingeführt. Diese Annahme lässt sich aber weder mit den Grundsätzen der Thermodynamik, noch mit der Erfahrung vereinbaren.

Dem Thieleschen Postulat hat 1916 Langmuir[1]) ohne Kenntnis des Ostwaldschen Gedankens die Kontakthypothese entgegengestellt. Er entwickelte für das Gleichgewicht zwischen $CaCO_3$, CaO und CO_2 folgendes Bild. Das Calciumoxyd ist sehr porös, so dass die Kohlensäure leicht hindurchdiffundiert. Sie wird nicht eher gebunden, als bis sie die Grenzen der CaO gegen die $CaCO_3$-Phase erreicht. $CaCO_3$ ist als Katalysator für die Kohlensäurebindung durch CaO anzusehen. Die Kohlensäuremoleküle vereinigen sich erst dann mit CaO, wenn sie dadurch einen vorhandenen $CaCO_3$-Keim fortsetzen können. Allgemein findet nach Langmuir die Bildung oder Zersetzung bei heterogenen Reaktionen nur an der Dreiphasengrenze statt, er sagt[2]): „Die Dissoziationsgeschwindigkeit des $CaCO_3$ ist proportional der Anzahl $CaCO_3$-Gruppen, welche an Kristallgitterfehlern angrenzen, während die Geschwindigkeit, mit der sich $CaCO_3$ bildet, proportional dem CO_2-Druck und der Zahl der Kristallgitterfehler ist, welche an $CaCO_3$-Gruppen anliegen.“

Langmuir stützte seine Theorie durch eine Beobachtung von Faraday[3]), welcher feststellt, dass Substanzen mit Kristallwasser, solange ihre Oberflächen unverletzt sind, jahrelang unverändert bleiben, aber schon beim kleinsten Ritz an der Oberfläche sehr schnell verwittern.

Schon lange vor der Veröffentlichung der Langmuirschen Theorie wurde von mehreren Forschern beobachtet, dass neuentstehende Phasen bei heterogenen Reaktionen eine autokatalytische Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Bei der Bestimmung des Dissoziationsdruckes von $NaHCO_3$ fand Lescoeres[4]), dass der Druck im Anfang langsam und nachher schneller dem Gleichgewichtswert sich nähert. Besondere Beobachtung fand diese Erscheinung z. B. von Cohen[5]) bei der Zersetzung von AsH_3 und PH_3 und von Bodenstein[6]) bei der Bildung und Zersetzung von SeH_2. Sie beobachteten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zuerst sehr klein war, dann in dem Masse

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2263 (1916).
[2]) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2263 (1916).
[3]) „Experimental Recherches“, Evermayns Libr. Ed. P. 109.
[4]) Ann. Chem. Phys. **25**, 430 (1892).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 483 (1898).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 429 (1898).

der Ausscheidung von *As*, *P* bzw. *Se* bis zu einem Maximum anstieg und schliesslich mit der Erschöpfung des Ausgangsstoffes nach Null abfiel. Bodenstein kam bei der Untersuchung der Bildung und Zersetzung von SeH_2 zu dem Ergebnis: „Der umgesetzte Wasserstoff ist — proportional der Grösse der Selenfläche — ein quantitativer Ausdruck für die abgeleitete Folgerung, dass die Reaktion katalytisch durch den Selenüberzug beschleunigt wird, allerdings mit der Erweiterung, dass sich die Reaktion ausschliesslich an dieser Selenfläche vollzieht“.

Die Zersetzung von Ag_2O in die Elemente, die von G. N. Lewis[1] untersucht worden ist, stellt einen parallelen Fall dar, wobei die Zersetzungsgeschwindigkeit mit wachsender *Ag*-Bildung steigt. Dass der Dissoziationsvorgang ganz anders verläuft, falls keine Dreiphasengrenze vorhanden ist, wird im Falle der *HgO*-Dissoziation von Hullet und G. B. Taylor[2] sehr schön illustriert. Bei Temperaturen, bei welchen die Dissoziation erst merklich wird, z. B. 500°, ist das entstehende *Hg* nur als Dampf existenzfähig, und unter diesen Bedingungen fanden Hullet und Taylor zu kleine Gleichgewichtsdrucke. Sobald man aber die Dreiphasengrenze durch Zugabe von fremden Stoffen, z. B. Platin, erzeugte, stellten sich die richtigen Gleichgewichtsdrucke sofort ein.

Die oben zusammengestellten Beobachtungen lassen sich einheitlich und zwanglos erklären aus der Langmuirschen Auffassung, dass bei heterogenen Systemen der Ablauf der Reaktion nur an der Dreiphasengrenze stattfindet. Das Erscheinen dieser Theorie (1916) regte eine Anzahl von weiteren Arbeiten über die Geschwindigkeit heterogener Reaktionen an, bei denen nunmehr auf die gesteigerte Aktivität der Dreiphasengrenze ein besonderes Augenmerk gerichtet wurde. Der Beweis, dass die erhöhte Wirksamkeit der Berührungsstellen nicht nur Dissoziationsprozessen eigentümlich ist, sondern ein allgemeines Merkmal für Reaktionen zwischen verschiedenartigen festen und gasförmigen Körpern bildet, wurde durch Untersuchungen von H. S. Taylor[3] und seinen Schülern über die Reduktion von *CuO* durch H_2 und *CO* erbracht. In diesen Arbeiten wurde gezeigt, dass bei mässigen Temperaturen die Geschwindigkeit der Reduktion der *CuO*-Körner solange unmerklich war, bis keine *Cu*-Keime in der Oxydmasse sich gebildet hatten. Die späteren Reaktionen erfolgten nur an der Grenzlinie *CuO—Cu*, denn

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 310 (1905).

[2] Journ. Phys. Chem. **17**, 567 (1913).

[3] H. S. Taylor und Pease, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2699 (1922); **44**, 1637 (1922); H. S. Taylor und Jones, Journ. Phys. Chem. **27**, 623 (1923).

man konnte schon mit blossem Auge beobachten, wie von den ursprünglich gebildeten *Cu*-Keimen eine rote Kupferschicht weiterwuchs.

Die Ostwald-Langmuirsche Dreiphasengrenztheorie ermöglicht eine kinetische Deutung des Gleichgewichts bei Anwesenheit verschiedener kondensierter Phasen und macht die Erscheinungen der Autokatalyse und der Reaktionshemmungen verständlich. Indessen lässt sie die Frage nach der Ursache der Wirksamkeit der Dreiphasengrenze vollständig offen. Eine kritische Betrachtung zeigt weiterhin eine Schwäche dieser Theorie: Nämlich die sogenannte Dreiphasengrenze ist geometrisch betrachtet eine Linie und kann dem Anprall der Moleküle aus der Gasphase nur eine verschwindend kleine Oberfläche darbieten, was eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben muss. Dagegen bei dem oben zitierten Beispiel der Reduktion von CuO ist die Reaktionsgeschwindigkeit trotz der Kleinheit des Keimes so gross, dass sie mit blossem Auge beobachtet werden kann. Diesen Widerspruch kann man dadurch vermeiden, dass man annimmt, dass die aus der Gasphase aufprallenden Moleküle an den Oberflächen der festen Phasen adsorbiert werden und seitlich zu den Dreiphasenlinien gleiten[1], um dort an der Reaktion teilzunehmen. Hierdurch wird die Anzahl der Moleküle, die an die Dreiphasenlinie gelangen, erheblich vergrössert, wodurch die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten verständlich werden.

Es sollen im folgenden Versuche beschrieben werden, die einen experimentellen Beweis für diese Vermutung bilden. Da das Gleiten (Ausbreitung) der Moleküle an die Oberflächen fester Körper viel langsamer erfolgt als an Flüssigkeitsoberflächen, musste ein System gewählt werden, bei dem eine Flüssigkeit an der Reaktion beteiligt ist; ausserdem lässt sich bei Flüssigkeiten durch Austropfen im Vakuum eine einwandfrei reine Oberfläche herstellen. Diese Forderung erfüllt das System $Hg + J_2 \rightleftarrows HgJ_2$, welches noch ausserdem den Vorzug hat, dass die Reaktion schon bei Zimmertemperatur erfolgt, und das eine mikroskopische Beobachtung der Vorgänge an der Dreiphasengrenze leicht auszuführen ist.

Die Auswahl des Systems wurde durch die zufällige Beobachtung von M. Volmer über die Ausbreitung des Jods auf einer Quecksilberoberfläche ermöglicht. Diese Beobachtung ist so lehrreich, dass sie hier näher beschrieben und diskutiert werden soll.

---

[1] Volmer und Adhikari, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 46 (1926); H. Cassel, Naturwissenschaften **14**, 116 (1926).

II.

In einem Röntgenschen Doppeltrichter wurde durch Ausfliessenlassen eine reine *Hg*-Oberfläche hergestellt. Berührte man die mit Talkumpulver bestreute *Hg*-Oberfläche mit einem Jodkristall, so entstand sofort eine starke Strömung, die, konzentrisch vom Berührungspunkte ausgehend, das Talkum zu den Glasrändern hintrieb.

Wiederholt man denselben Versuch ohne Talkum, so beobachtet man, dass rings um die Berührungsstelle vereinzelte grüne Inselchen von HgJ_2 entstehen, während unmittelbar in der Nähe der Berührungsstelle die *Hg*-Oberfläche rein bleibt.

Diese Versuche lassen sich zunächst auf dreierlei Weise deuten:

1. Das Jod reagiert mit der reinen *Hg*-Oberfläche fast gar nicht, sondern wird adsorbiert, wodurch eine Erniedrigung der Oberflächenspannung und die damit verbundene Strömung zustande kommt. Die hauptsächliche und vollständige Reaktion erfolgt an der Grenze von HgJ_2-Keimen, die sich nur gelegentlich bilden.

2. Das Jod reagiert momentan mit dem Quecksilber und das HgJ_2 erniedrigt die Oberflächenspannung.

Zu bemerken ist noch, dass eine Berührung der reinen Quecksilberoberfläche mit einem HgJ_2-Kristall **keine** noch so geringe Oberflächenspannungserniedrigung hervorruft. Es muss also bei der Deutung des Jodversuchs im Falle 2 die Entstehung einer riesig übersättigten HgJ_2-Adsorptionsschicht angenommen werden.

Zwischen diesen extremen Fällen liegt eine dritte Möglichkeit, dass sowohl Jod wie Quecksilberjodidmoleküle in der Oberfläche vorhanden sind.

Die Verhältnisse lassen sich durch folgenden Versuch klären. Lässt man auf einen ins Vakuum herausquellenden *Hg*-Tropfen einen Joddampfstrahl auftreffen, so muss im Falle des Nichteintretens der Reaktion das Jod sich auf dem ganzen Tropfen ausbreiten und allseitig wieder verdampfen. Ein Nachweis der Wiederverdampfung des Jods vom *Hg*-Tropfen ist dann ein direkter Beweis dafür, dass die Reaktion nicht sofort stattfindet. Damit die Wiederverdampfung des Jods von dem *Hg*-Tropfen nicht durch Reflexion an einer eventuell bereits von HgJ_2 bedeckten Oberfläche vorgetäuscht wird, muss die Strahldichte des Jods so gewählt werden, dass der *Hg*-Tropfen bis auf den Augenblick des Abreissens seine Oberfläche blank erhält. Zur Ausführung der Versuche erwies sich folgende Apparatur als zweckmässig (Fig. 1).

1. Beschreibung der Apparatur.

Der Apparat bestand aus einem zylinderförmigen Gefäss (*A*) mit einer Rohrverlängerung (*F*) und einem seitlichen Ansatz (*C*), der zu einer *Hg*-Diffusionspumpe führte. Dieses Gefäss wurde von oben mit einem Schliff (*B*), der eine *Hg*-Tropfkapillare (*D*) und ein Jodreservoir (*E*) trug, verschlossen. Die *Hg*-Tropfkapillare ragte axial in das Gefäss, so dass die herabfallenden *Hg*-Tropfen, ohne die Gefässwände zu berühren, in der Rohrverlängerung sich sammeln konnten. Das Jodreservoir trug am Ende eine rechtwinklige Spitze, aus welcher das Jod ausströmte. Diese Spitze wurde so justiert, dass der Jodstrahl den *Hg*-Tropfen zentrisch traf. Die Entfernung der Austrittsöffnung des Jodstrahles vom *Hg*-Tropfen war im Moment seines maximalen Umfanges klein gegenüber seinem Durchmesser. Um das ausströmende wie das wiederverdampfende Jod zu kondensieren, mussten die Gefässwände mit flüssiger Luft gekühlt werden. Die Kühlung geschah mit Hilfe eines gelochten Quarz-Dewargefässes (*K*), welches die Gefässwände mantelförmig umkleidete. Die Rohrverlängerung (*F*) blieb ausserhalb der gekühlten Zone, wodurch man die lästige Dentritenbildung des erstarrten Quecksilbers vermied.

Fig. 1.

2. *Hg*-Tropfvorrichtung.

Die *Hg*-Tropfkapillare wurde mit einem Quecksilberreservoir verbunden, das über einen Dreiwegehahn einerseits mit der Wasserstrahlpumpe, andererseits mit der Atmosphäre kommunizierte, so dass eine leichte Regulierung der Tropfgeschwindigkeit wie der Unterbrechung der Tropfenfolge möglich war. Die Tropfgeschwindigkeit wurde im Vakuum ermittelt und betrug 4 Tropfen in der Sekunde.

Der maximale Umfang des *Hg*-Tropfens wurde ebenfalls im Vakuum mit Mikroskop und Okularskala gemessen und zu 1·6 mm gefunden.

3. Joddampfstrahlvorrichtung.

Das Jodröhrchen (*E*) samt der Spitze wurde mit einem Platindraht bewickelt, um es durch Stromzufuhr von aussen zu heizen. Die Wicklung des Drahtes war derart, dass die Temperatur der Spitze immer höher als die des Röhrchens war, wodurch man die Verstopfung der Spitze durch Kondensation des Jods vermied. Die in der Zeiteinheit ausströmende Jodmenge wurde in folgender Weise bestimmt:

Man evakuierte das Gefäss, kühlte die Wände mit flüssiger Luft ab und liess eine gewisse Zeit bei konstant gehaltenem Heizstrom das ausströmende Jod auf die Wände sich kondensieren. Nach Unterbrechung des Heizstromes sperrte man den Apparat von der Pumpe ab, entfernte die flüssige Luft und liess durch die Kapillare (*R*) Schwefelkohlenstoff einströmen, der das Jod absorbierte. Die jodhaltige Lösung wurde nachher mit einer eingestellten $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. Die Messungen ergaben, dass die ausströmende Jodmenge der Zeit proportional war.

Tabelle.

Dauer in Minuten	Gefundene Jodmenge in Gramm	Jodmenge pro Sekunde in Gramm	Jodmenge pro Tropfen in Gramm		
1	2	3	4	5	6
		Stromstärke $J' = 100$ Milliamp.			
35	$8{\cdot}23 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}90 \cdot 10^{-7}$	$9{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$		3·5
20	$4{\cdot}70 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}80 \cdot 10^{-7}$	$9{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$		3·4
		Stromstärke $J'' = 90$ Milliamp.			
				$2{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$	
30	$1{\cdot}66 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$		0·8
25	$1{\cdot}40 \cdot 10^{-4}$	$8{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$		0·78
20	$1{\cdot}34 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$		1·0

Verteilt man die in der Sekunde austretende Jodmenge auf die Anzahl der in gleicher Zeit herausquellenden *Hg*-Tropfen, so ergibt sich pro Tropfen (bei einer Tropfgeschwindigkeit von vier Tropfen in der Sekunde) die in der Kolumne 4 angegebene Jodmenge. In der Kolumne 5 ist die Jodmenge berechnet, die erforderlich ist, um einen *Hg*-Tropfen vom Durchmesser 1·6 mm mit einer monomonekularen Jodschicht zu bedecken. Dieser Rechnung liegt der von Rankine[1]) angegebene Durchmesser des Jodmoleküls zugrunde. Daraus ergibt sich, dass bei den Stromstärken J' bzw. J'' die auf den Tropfen entfallende Jodmenge einer 3,5fach bzw. weniger als einfach-molekularen Jodschicht (Kolumne 6) entspricht. Hierbei ist die in der Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Tropfen ausgeströmte Jodmenge auch in Berechnung gezogen worden, wodurch die pro *Hg*-Tropfen entfallende Jodmenge in Wahrheit noch kleiner ist, als in Kolumne 4 angegeben.

4. Fixierung des Jods.

Zum Nachweis und zur Fixierung des ausströmenden und wiederverdampfenden Jods diente bei den eigentlichen Versuchen eine an der mit flüssiger Luft gekühlten Gefässwand eng anliegende Folie, die mit dem Jod reagierte und eine bleibende Veränderung ergab. Versuche mit chemisch versilbertem Glimmer wie mit amalgiertem Kupferblech misslangen, denn es stellte sich heraus, dass auf chemischem Wege hergestellte Metallüberzüge gegenüber geringen Jodmengen inaktiv sind. Dies könnte auf die Verunreinigung der Oberfläche zurückgeführt werden. Bessere Resultate erzielte man mit frisch reduzierten Kupferblechen. Am besten bewährten sich Glimmerfolien, die mittels kathodischer Zerstäubung im Vakuum versilbert waren. Der Vorteil der Silberfolien bestand darin, dass die gebildete Silberjodidschicht lange haltbar war und im reflektierten Lichte ein farbiges Interferenzbild lieferte.

5. Gang der Versuche.

Um die Ergebnisse der endgültigen Versuche einwandfrei deuten zu können, mussten folgende Vorversuche ausgeführt werden.

1. Bei den ersten Versuchen kam es darauf an, die Streuung des ungehinderten Joddampfstrahles festzustellen. Man bedeckte den untersten Teil des Gefässes mit einer versilberten Glimmerplatte, evakuierte den Apparat und füllte das Dewargefäss (k) mit flüssiger Luft.

[1]) Phil. Mag. (6) **29**, 553 (1916).

Jetzt wurde der Heizstrom eingeschaltet und $^1/_2$ Stunde lang konstant gehalten. Bei den Strahlendichten, die bei unseren Versuchen angewandt wurden, erhielt man auf den Glimmerplatten einen runden farbigen Fleck, der nur einen Teil der gegenüberliegenden Zylinderhälfte bedeckte; der übrige Teil des Glimmerzylinders blieb absolut rein. Es fanden also im Strahl keine Zusammenstösse in merklicher Zahl statt, die rückwärts gerichtete Moleküle erzeugten.

2. Bei dem zweiten Versuch befestigte man an der Quecksilberkapillare (*D*) eine Glaskugel (von gleicher Grösse wie ein *Hg*-Tropfen), so dass die Kugel die gleiche Lage wie der hängende *Hg*-Tropfen einnahm.

Der Versuch wurde unter den gleichen Bedingungen wie der oben beschriebene Versuch ausgeführt. Bei diesem Versuch erhielt man einen runden farbigen Fleck auf der der Strahlrichtung abgewandten

Fig. 2.

Zylinderfläche. In der Mitte des Fleckes war der Schatten der Glasspitze, aus der der Jodstrahl austrat, deutlich zu erkennen. Der Fleck war wiederum kleiner als die Zylinderhälfte.

3. Führt man die beiden Versuche hintereinander aus und benutzt die bei dem ersten Versuch eingelegte Glimmerplatte auch für den zweiten Versuch, so erhält man auf dieser ein kombiniertes Bild. Der auseinander gerollte Glimmerzylinder wurde gleich nach dem Versuch in reflektiertem Licht photographiert.

Fig. 1a stellt einen solchen kombinierten Versuch dar. In den Reproduktionen ist der direkte und der reflektierte Fleck durch Klammer angedeutet, die dazwischen liegenden nicht affizierten Stellen sind deutlich zu erkennen. Diese Resultate lassen sich in folgender Weise deuten: Fig. 2a, b stellen den Querschnitt des Versuchsgefässes (von oben gesehen) mit und ohne Glaskugel dar.

Die Austrittsöffnung des Jodreservoirs bildet eine Strahlquelle, von der Jodmoleküle innerhalb des schattierten Halbkreises (Fig. 2a) in

allen möglichen Richtungen abfliegen. Die Strahldichte ist an der Stelle direkt gegenüber der Spitze maximal und fällt beiderseits nach Null ab.

So erhält man beim Versuch ohne Glaskugel an der Zylinderfläche direkt gegenüber der Austrittsstelle des Jods einen runden farbigen Fleck. Beim Versuch mit der Glaskugel wird das Jod reflektiert, richtiger: adsorbiert, und gelangt so auf die rückwärts der Strahldichtung liegende Seite (Fig. 2b).

Schatten der Glasspitze

Direkter Fleck *Reflektierter Fleck*

Lehrversuch a.

Schatten der Glasspitze

Hg-Versuch b.

Fig. 3.

Die Dichte des wieder verdampfenden Jods ist am grössten im Punkte S und fällt beiderseits nach Null ab.

Der nun folgende Hauptversuch wurde unter denselben Bedingungen wie die Vergleichsversuche, nur mit tropfendem Quecksilber ausgeführt. Die Versuchsdauer war doppelt so gross wie die Zeit der einzelnen Operationen beim Leerversuch. Es wurden eine Reihe von Versuchen bei den Stromstärken J' und J'' ausgeführt. Die bei allen diesen Versuchen erhaltenen Folien haben ein mattes Aussehen infolge eintretender Amalgamation durch das vom Tropfen verdampfte Quecksilber.

Trotzdem war der Schatten der Glasspitze sehr gut auf den Silberfolien zu sehen — ein eindeutiger Beweis der Wiederverdampfung des Jods. Ausserdem war deutlich zu sehen, dass die ganze Foliefläche mit einer interferierenden *AgJ*-Schicht bedeckt war, was auf eine allseitige Wiederverdampfung hinweist.

Die Fig. 3b ist die Photographie der Silberfolie des *Hg*-Versuchs. Zum Vergleich ist die entsprechende Fig. 3a des Lehrversuchs in der Bildertafel diesen gegenübergestellt. Das Ergebnis der Versuche lautet, dass das Jod wenigstens zum grossen Teil sich auf dem Quecksilber kondensiert, dass es ohne zu reagieren sich auf dem ganzen Tropfen ausbreiten und wieder verdampfen kann.

III.

Die oben beschriebenen Versuche machen es wahrscheinlich, dass bei der Anwesenheit der HgJ_2-Keime die HgJ_2-Bildung fast ausschliesslich an der Dreiphasengrenze stattfindet. Man kann auch denken, dass es sich lediglich um eine Anhäufung der in der Oberfläche entstandenen Kriställchen handelt. Um dies näher zu studieren, wurde folgender Versuch ausgeführt: Man liess einen nach oben aufquellenden *Hg*-Tropfen einerseits einen J_2-Kristall, andererseits einen HgJ_2-Kristall berühren und beobachtete den Vorgang an dem HgJ_2-Kristall mikroskopisch.

Das Quecksilber quoll aus einer nach oben umgebogenen Glaskapillare mit einer Geschwindigkeit von acht Tropfen in der Sekunde, so dass er bis zum Augenblick des Abreissens blank blieb. Das Stativ, das die *Hg*-Kapillare festhielt, trug einen Glasstab, der mittels Mikrometerschrauben sowohl parallel zu sich als auch in vertikaler Richtung bewegt werden konnte. So konnte der daraufgekittete HgJ_2-Kristall derart eingestellt werden, dass der *Hg*-Tropfen nur kurz vor dem Abreissen seine Spitze berührte. Durch eine ähnliche Vorrichtung konnte man den *Hg*-Tropfen mit einem Jodkristall in Berührung bringen oder mit Joddampf anblasen. Zur Beobachtung diente ein Mikroskop mit Okularskala (1 Teilstrich = $^1/_{100}$ mm). Die zur Beobachtung erforderliche Helligkeit wurde mit einer gewöhnlichen Glühbirne erreicht, die bei den photographischen Aufnahmen durch eine Bogenlampe ersetzt wurde. Die für die Versuche erforderlichen nadelförmigen HgJ_2-Kristalle wurden nach Fränkel[1]) hergestellt, indem man zu einer $HgCl_2$-Lösung *KJ* zugab, das gebildete HgJ_2 in konzentriertem *HCl* auflöste und langsam auskristallisieren liess.

---

[1]) Mitt. d. Techn. Gew.-Mus. [2] **13**, 117 (1903).

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Zunächst wurde das Mikroskop so eingestellt und justiert, dass der *Hg*-Tropfenumfang scharf gegen den hell beleuchteten Hintergrund zu sehen war. Dann wurde mit Hilfe der oben beschriebenen Einrichtung die HgJ_2-

a

b

Fig. 4.

Kristallnadel ins Gesichtsfeld gebracht und eingestellt, dass sie jedoch den *Hg*-Tropfen **nicht** berührte. (Die minimalste Entfernung zwischen der Nadel und aufquellendem Tropfen betrug $^1/_{50}$ mm.)

Jetzt brachte man den *Hg*-Tropfen mit festem oder dampfförmigem Jod in Berührung. Nach zweistündigem Versuch konnte man keine

Veränderung der HgJ_2-Nadel wahrnehmen. Nachdem man sich so überzeugt hatte, dass das Wachstum des HgJ_2-Kristalls über die Dampfphase nicht stattfand, wurde die Kristallnadel mit dem aufquellenden Hg-Tropfen in Berührung gebracht. Man beobachtet bereits nach einigen Sekunden den Eintritt des Kristallwachstums; nach 1 bis 2 Minuten wurden einzelne Zacken sichtbar, deren Anzahl sich schnell vermehrte und die dann mit beschleunigter Geschwindigkeit weiterwuchsen.

Benutzte man an der Stelle des HgJ_2-Kristalls eine frisch ausgeglühte Glasspitze, so war in den ersten 10 Minuten keine Veränderung zu beobachten. Bei längerer Versuchsdauer aber bedeckte sich die Spitze mit einer roten Schicht von HgJ_2, auf der ein beschleunigtes Wachstum genau wie bei dem HgJ_2-Versuch einsetzte. Daraus ist zu entnehmen, dass auch gelegentliche Keimbildung in der Oberfläche erfolgt. Die Versuche mit der HgJ_2-Nadel bilden eine qualitative, aber direkte Beobachtung der autokatalytischen Geschwindigkeitssteigerung an der Dreiphasengrenze.

Zur Illustration des Wachstums der HgJ_2-Nadel sind die Fig. 4a und 4b beigefügt. Das Figurenpaar stellt Anfangs- und Endstadium eines Versuchs von 20 Minuten Dauer dar.

Diskussion.

Die zahlreichen Arbeiten über Autokatalyse sowohl wie vorliegende Versuche bestätigen die Vermutung Langmuirs, dass die Dreiphasengrenze den eigentlichen Sitz der Reaktion bildet. Eine physikalische Theorie, die diese Sachlage verständlich macht, ist noch nicht aufgestellt worden, obwohl es nicht an Versuchen gefehlt hat, für vereinzelte Reaktionen spezielle Mechanismen zu entwerfen. Langmuir[1] z. B. gibt für die autokatalytische Wirkung von Cu bei der Reduktion von CuO durch H_2 folgenden Mechanismus an: In dem CuO-Kristallgitter sind vereinzelte Cu-Atome auf den Gitterfehlerstellen vorhanden. Der auf diesen Cu-Atomen atomartig adsorbierte H_2 reagiert mit dem Sauerstoff der benachbarten CuO-Moleküle unter H_2O-Bildung, wobei ein neues Cu-Atom entsteht. Dadurch wird die autokatalytische Wirksamkeit der Cu-H_2-CuO-Grenze verständlich. Aber eine derartige Erklärung kann nicht allgemeine Anwendbarkeit beanspruchen und ist deshalb unbefriedigend.

[1]) Trans. of the Faraday Soc. **17**, 3 (1921).

Wir wollen im folgenden auf Grund der Überlegungen über Adsorption und Übersättigungserscheinungen, die M. Volmer[1]) in den letzten Jahren entwickelt hat, ein Bild unserer Reaktion entwerfen und die Möglichkeit seiner Anwendbarkeit auf heterogene Reaktionen im allgemeinen erörtern.

Treffen Jodmoleküle auf eine reine Hg-Oberfläche, so werden sie adsorbiert; die Jodmoleküle werden teilweise auch mit Quecksilberatomen HgJ_2-Moleküle bilden. Diese HgJ_2-Moleküle müssen, falls HgJ_2-Kristalle abwesend sind, sich gelegentlich zu Keimen zusammenballen.

Es ist also für die Reaktionsgeschwindigkeit dreierlei massgebend:

1. Die Zahl der sekundlich ankommenden Jodmoleküle.
2. Die Häufigkeit der HgJ_2-Molekülbildung.
3. Die Keimbildungsgeschwindigkeit der HgJ_2-Kristalle.

Bei Anwesenheit von HgJ_2-Kristallen kann an Stelle der Keimbildungsgeschwindigkeit die Kristallisationsgeschwindigkeit treten.

Auf den ersten Teilvorgang kann offenbar die Anwesenheit der HgJ_2-Kristalle keinen oder höchstens durch Bedeckung einen verzögernden Einfluss haben.

Ferner lässt sich über den dritten Teilvorgang ohne weiteres folgendes aussagen. Wie die Theorie[2]) in Übereinsimmung mit dem reichen Erfahrungsmaterial an Kristallisationsvorgängen lehrt, ist im allgemeinen nur bei mässiger Übersättigung die Abscheidungsgeschwindigkeit von dem Vorhandensein von Keimen abhängig. Eine mässige Übersättigung erhalten wir bei kontinuierlicher Jodzufuhr nur dann, wenn die Affinität der Reaktion nicht allzu gross ist. In solchen Fällen führt selbst grosse Häufigkeit der Molekülbildung (Teilvorgang 2) nur zu einer mässigen Flächendichte der neu entstehenden Moleküle, und dann ist ihre Wegnahme aus der Adsorptionsschicht durch Abscheidung an einem vorhandenen Kristall entscheidend für den Fortgang der Reaktion.

Diese Erklärung der Katalyse dürfte in vielen Fällen, z. B. bei der von Centnerszwer[3]) verfolgten Reaktion $CdO + CO_2 \rightleftarrows CdCO_3$ sicher zutreffen. In vorliegendem Fall ist aber die Affinität der Re-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 253 (1925). — Volmer u. Weber, ebenda **119**, 277 (1926).

[2]) Volmer und Weber, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 277 (1926).

[3]) Centnerszwer und Andrussow, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 79 (1924); Centnerszwer und Bružs, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 405 (1926); **123**, 111 (1926); Centnerszwer und Awerbuch, Zeitschr. f. physik. Chemie **123**, 127 (1926); Centnerszwer und Krestinow, Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 225 (1926).

aktion so gross, dass unter der Annahme, dass jedes Jodmolekül beim Auftreffen sofort reagiert, Übersättigungsgrade des HgJ_2 von der Grössenordnung 10^{16} auftreten. Dabei ist es fraglich, ob blosse Übersättigungsauslösung die Ursache der Beschleunigung ist; vielleicht wird man annehmen müssen, dass der Teilvorgang 2, nämlich die Molekülbildung selbst, beschleunigt wird. Es wird neuer Versuche bedürfen, um festzustellen, bis zu welchen Übersättigungsgraden sich noch ein Einfluss vorhandener Keime auf die Abscheidungsgeschwindigkeit verfolgen lässt.

Zusammenfassung.

Beim Auftreffen von Jodmoleküle auf eine Quecksilberoberfläche wird das Jod wenigstens zum grossen Teil auf dem Quecksilber adsorbiert, wobei es sich gleichmässig über die Oberfläche verbreitet. Kristalle von HgJ_2 auf die Oberfläche wirken katalytisch auf die Bildung bzw. Abscheidung des HgJ_2.

Die Versuche sind geeignet, die bei der Autokatalyse bestimmten heterogenen Reaktionen sich abspielenden Teilvorgänge zu veranschaulichen.

Zum Schluss möchten wir es nicht versäumen, Herrn Professor Dr. Volmer für die Anregung der Arbeit, und für sein reges Interesse während ihrer Ausführung, sowie Herrn Dr. Cassel für seine freundliche Hilfe, unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Berlin, Institut für physik. Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule.

Über die Existenz von gasförmigem Siliciummonoxyd.

Von

K. F. Bonhoeffer.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 10. 27.)

Über die Existenzfähigkeit des Siliciumanalogons zum Kohlenoxyd sind wir noch kaum unterrichtet. Die Instabilität des freien Radikals, die man dafür verantwortlich machen könnte, kann keine Rolle mehr spielen, wenn man Bedingungen erzeugen kann, bei denen es im thermodynamischen Gleichgewicht vorhanden sein muss. Solche lassen sich analog dem Kohlenoxyd leicht realisieren. Man kann dann durch Aufnahme von Absorptionsspektren zeigen, dass tatsächlich Siliciummonoxyd gasförmig vorhanden ist.

Von de Gramont und de Watteville[1]) ist ein Emissionsspektrum gefunden worden, das nach den Bedingungen seines Auftretens einer Verbindung von Silicium und Sauerstoff[2]) zugeschrieben wird. Die anfänglich natürliche Zuordnung zum SiO_2 erscheint in Frage gestellt durch die neueren bandenspektroskopischen Erfahrungen, nach denen man häufig mit der Möglichkeit von Trägern rechnen muss, die nicht nach den Regeln der Valenzlehre zusammengesetzt sind, so z. B. in unserem Falle mit SiO. Dies letztere wird nun nahegelegt durch die einfache Struktur dieses Spektrums, wie sie besonders in der Arbeit von Jevons[3]) zutage tritt, nach der man einen zweiatomigen Träger vermuten wird[4]). Neuerdings hat Cameron[5]) die Möglichkeit erwogen, dass dieses Spektrum ein Si-Analogon zur sogenannten vierten posi-

---

[1]) Compt. rend. **147**, 239 (1908).

[2]) W. Jevons, Proc. Roy. Soc. **106**, 174 (1924).

[3]) Loc. cit.

[4]) Anmerkung bei der Korrektur: Del Campo und Estalella haben aus chemischen Gründen einigen Banden, die sie in Emission im Lichtbogen beobachtet haben, den Träger SiO zugeordnet (Anales d. l. sociedad espan. Fis. y Quim. **20**, 586 (1922). Die Verhältnisse im Lichtbogen sind natürlich relativ zu den hier untersuchten kompliziert. Die Arbeit ist bei Jevons und Cameron nicht angeführt und mir erst jetzt zufällig bekannt und zugänglich geworden.

[5]) W. H. B. Cameron, Phil. Mag. (7) **8**, 110 (1927).

tiven Gruppe des Kohlenstoffs sei, die bekanntlich dem Kohlenoxyd angehört. Dann sollte aber dieses Spektrum unter geeigneten Bedingungen auch in Absorption zu erhalten sein, genau wie das eben genannte des Kohlenoxyds, das Lyman in Absorption gefunden hat.

Es zeigte sich nun in der Tat, dass dieses Spektrum in Absorption auftritt. Es wurde ein auf beiden Seiten offenes Kohlerohr in einem Tammanschen Ofen auf Temperaturen über 1500° erhitzt. Das Rohr enthält als Bindemittel einige Mengen von Silikaten. Durch dieses Rohr fiel das Licht eines Entladungsrohres, das das kontinuierliche Wasserstoffspektrum emittierte. Das Kohlerohr lag horizontal, so dass das Gas im Innern des Rohres fast ruhte. Es treten dann in Absorption die erwähnten de Gramont-Wattevilleschen Banden auf. — Um zu entscheiden, ob die Banden dem SiO_2 angehören oder nicht, wurde

2215 2256 2299 2342 44 2414

1. Heisses Quarzrohr mit Kohle (SiO-Banden)

2. Lichtquelle

Fig. 1.

von heissem Quarzdampf des Absorptionsspektrums aufgenommen. Ein Quarzrohr wurde bis zum Weichwerden in dem Ofen erhitzt, es reichte auf beiden Seiten weit über die Enden des Kohlerohres, so dass es gegen das Eindringen von verunreinigenden Gasen geschützt war. Es zeigte sich nichts von den fraglichen Banden, dagegen trat etwa bei Beginn des Weichwerdens ein kompliziertes Bandenabsorptionsspektrum jenseits 2400 Å auf, das wohl dem SiO_2 zuzuschreiben ist. Die de Gramont-Wattevilleschen Banden sind also jedenfalls nicht dem SiO_2 zuzuschreiben. Bringt man nun möglichst reine Kohle (verschiedener Herkunft) in das Quarzrohr hinein und erhitzt auf dieselbe Temperatur, so treten (neben den Siliciumatomlinien) die fraglichen Banden wieder auf.

Es liegt nahe, sich diesen Befund so zu erklären, dass Siliciumdioxyddampf in Gegenwart von Kohle teilweise zu SiO reduziert wird. Ähnlich wie bei diesen Temperaturen neben Kohle nicht Kohlendioxyd,

sondern Kohlenoxyd vorwiegend im Gleichgewichte vorhanden ist. Über die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts kann man sich an Hand des Nernstschen Theorems ganz ungefähr orientieren, wenn man die Bindungsfestigkeit des *SiO*-Moleküls kennt. Nimmt man an, dass bei der Bindung von Sauerstoff an Silicium das erste Sauerstoffatom nicht lockerer an *Si* gebunden ist, als das zweite an *SiO*, so erhält man $Si + O \geqq SiO + \sim 175$ Cal., extrapoliert man nach Birge und Sponer[1]) aus dem Bandenspektrum die Dissoziationsarbeit, so bekommt man $Si + O = SiO + \sim 180$ Cal. bzw. 210 Cal. Diese Zahlen sind sehr ungenau, doch reichen sie aus, um zu zeigen, dass das Gleichgewicht $2\,SiO + O_2 = 2\,SiO_2$ bei einem Sauerstoffdruck, wie er bei 1500° C etwa in Gegenwart von Kohle vorhanden ist, ganz auf Seiten von *SiO* liegt. Bei fester Kohle als Bodenkörper und einem Kohlenoxyddruck von 0,4 Atm. beträgt der Sauerstoffpartialdruck 10^{-17} Atm. Ist der SiO_2-Druck durch den Quarzdampfdruck bestimmt (einige Hundertstel Millimeter nach Ruff und Konschak extrapoliert), so sind mit ihm dann im Gleichgewicht: *SiO* etwa 0·5 Atm., *Si* etwa 10^{-3} Atm. Wird dieses Gleichgewicht nicht durch Bildung eines neuen Bodenkörpers gestört (festes *Si*, *SiO* oder *SiC*[2])), so sollte sich also gasförmiges *SiO* in Mengen bilden, in denen es ohne weiteres optisch nachweisbar sein muss. Der aus der Intensität des Absorptionsspektrums ganz ungefähr geschätzte Partialdruck (durch Vergleiche mit den Reproduktionen der *CO*-Absorptionsbanden bei Leifson) entspricht 1 mm Quecksilber.

Zusammenfassung.

Es wird durch Aufnahme von Absorptionsspektren[3]) die Bildung grösserer Mengen von gasförmigem *SiO* bei der Reduktion von Siliciumdioxyd durch Kohle nachgewiesen.

[1]) Phys. Rev. **28**, 259 (1926).

[2]) In Frage kommt hauptsächlich *Si*, das sich bei diesem Druck kondensieren muss (v. Wartenberg, Ruff) und dadurch den *SiO*-Druck mit herabsetzen kann. Die Existenz eines festen Körpers *SiO* ist wohl noch nicht erwiesen. Die Bildung von *SiC* kommt bei dieser Temperatur nach Ruff und Konschak [Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 515 (1926)] noch nicht in Betracht.

[3]) Anmerkung bei der Korrektur: Mit derselben Methode wurde inzwischen nachgewiesen, dass bei der thermischen Dissoziation des Wasserdampfes das Gleichgewicht $2\,OH + H_2 = 2\,H_2O$ neben $O_2 + 2\,H_2$ eine erhebliche Rolle spielt, wie es nach dem Nernstschen Theorem der Fall sein muss, wenn man die Wärmetönung nach dem obigen Verfahren abschätzt oder den Versuchen von Senftleben [Zeitschr. f. Physik **37**, 529 (1920)] entnimmt. Eine erneute quantitative Untersuchung des Wasserdamfgleichgewichts bei hohen Temperaturen ist in Gemeinschaft mit Herrn Reichard in Angriff genommen.

Über die thermischen Daten des Zinns und angebliche Verzögerungserscheinungen bei der allotropen Zinnumwandlung.

Antwort an E. Cohen.

Von

J. N. Brönsted.

(Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium d. technischen Hochschule in Kopenhagen.)

(Eingegangen am 8. 11. 27.)

In einer etwa drei Jahre alten Veröffentlichung über die allotropen Zinnmodifikationen, in welcher die von früheren Autoren mitgeteilten Bestimmungen der thermischen Daten des Zinns kritisch diskutiert worden sind, haben Cohen und Moesveld[1]) u. a. auch die von mir[2]) 1912 und 1914 nach verschiedenen Methoden ermittelten Daten als Beispiele dafür angeführt, wie leicht man sich durch Nichtberücksichtigung der physikalischen Reinheit des angewandten Materials „dem Erhalten von ganz wertlosen Resultaten aussetzen kann". Zur Zeit dieser Bemerkung waren von Cohen und Mitarbeiter noch keine experimentellen Bestimmungen im einschlägigen Gebiete ausgeführt worden. Solche waren aber in Aussicht gestellt. Ich habe es für angemessen gehalten, eine Antwort auf die in der zitierten Arbeit erhobene Kritik bis zum Erscheinen der angekündigten Messungen aufzuschieben.

Die Resultate der neuen Bestimmungen sind nun kürzlich von Cohen und Dekker[3]) publiziert worden. Es handelt sich, wie zu erwarten, um sehr sorgfältige und wertvolle Messungen an spezifischen Wärmen der beiden Modifikationen. Ich ergreife gern die Gelegenheit, meine Daten mit diesen Präzitionsbestimmungen zu vergleichen. In

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 151 (1925).

[2]) Brönsted, Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 714 (1912); Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 479 (1914).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **127**, 183 (1927).

folgender kleinen Tabelle sind die Mittelwerte unserer Messungen zusammengestellt[1]):

Spezifische Wärme des weissen und grauen Zinns bei etwa 10°.

	Brönsted 1912	Brönsted 1914	Cohen und Dekker (1927)	F. Lange 1924
c_w	0·0538	0·0537	0·0537	0·0528
c_g	0·0496	0·0496	0·0493	0·0516
$c_w - c_g$	0·0042	0·0041	0·0044	0·0012

Als Fehlergrenze der Cohenschen Messungen für c_w und c_g wird $\pm$ 0·0003 bzw. $\pm$ 0·0002 angegeben, und ähnliche Fehlergrenzen werde auch ich für meine Messungen schätzen können. Die Übereinstimmungen der älteren Zahlen mit den neuen Präzitionswerten lassen dann, wie die Tabelle zeigt, kaum etwas zu wünschen übrig. Als abschreckendes Beispiel, wie wertlose Resultate Unberücksichtigung der physikalischen Reinheit mit sich führen kann, ist dann jedenfalls der hier in Rede stehende Fall nicht sehr glücklich gewählt.

Nichtsdestoweniger wird von der in der ersten Abhandlung Cohens ausgesprochenen Kritik in der zweiten nichts zurückgenommen. Es wird vielmehr behauptet, dass die Kleinheit der Abweichungen dem Zufall zuzuschreiben ist, weil von den früheren Autoren auf physikalische Reinheit „selbstverständlich" nicht geachtet worden ist.

Man versteht nun gerade nicht, weil es „selbstverständlich" ist, dass ein Forscher, der sich die Aufgabe gestellt hat, die Konstanten zweier Modifikationen zu vergleichen, gar nicht darauf achten solle, ob er die erste oder die zweite oder vielleicht eine Mischung der beiden Modifikationen in den Händen habe. Darauf will ich nun nicht weiter eingehen. Ich will aber zeigen, dass die Behauptung Cohens, die Korrektheit meiner Ergebnisse wären auf einen Zufall zurückzuführen, als völlig grundlos bezeichnet werden muss.

[1]) Zugleich sind in der letzten Kolonne die Werte von F. Lange [Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 343 (1924)] beigefügt. Derselbe hat die Ansicht ausgesprochen, meine Messungen seien durch einen systematischen Fehler entstellt, weil sie mit den seinigen nicht übereinstimmen (man bemerke insbesondere den grossen Unterschied in $c_w - c_g$). Nach obiger Zusammenstellung muss man wohl aber sagen, dass der Fehler in den Langeschen Werten zu finden ist. Die auf Grund des neuen $(c_w - c_g)$-Wertes von Lange eingeführte Verbesserung des in 1914 aufgestellten $A-U-T$-Diagramms des Zinns ist somit eher als ein Rückschritt zu betrachten. Dagegen wird natürlich der Befund von Cohen und Dekker [Zeitschr. f. physik. Chemie **127**, 178 (1927)], dass die Umwandlungstemperatur etwa 6° niedriger liegt als früher angenommen, Konsequenzen für dieses Diagramm mitführen.

Diese Behauptung wird, so weit ich sehe, durch zwei Umstände motiviert. Erstens vermutet Cohen, mein graues Zinn wäre durch die beim Zulöten des benutzten Silberkalorimeters zugeführte Wärme teilweise ins weisse verwandelt. Dieser Einwand ist hinfällig, denn natürlich wurde durch gleichzeitige Abkühlung des Hauptteils des Kalorimeters, in dem sich das Zinn befand, diese Fehlerquelle vollständig beseitigt.

Zweitens meint Cohen aus seinen Dichtemessungen schliessen zu können — und in diesem Punkte finde ich den Hauptgrund für eine so ausführliche Erwiderung —, dass die Umwandlung des grauen Zinns in weisses, die bei niedriger Temperatur, z. B. 30°, spontan einsetzt, eine auch bei 100° und höherer Temperatur hartnäckig verzögerte Reaktion ist. Dass er tatsächlich die vollständige Umwandlung des grauen Zinns in weisses als einen praktisch undurchführbaren Vorgang betrachtet, geht daraus hervor, dass er, der grosse Befürworter der Bedeutung der physikalischen Reinheit, in seinen endgültigen Messungen der spezifischen Wärme mit einem (nach seiner Ansicht) um 1·2 % physikalisch verunreinigten Material sich begnügt. Ich bin damit ganz einverstanden, dass diese Verunreinigung für die Messungen nichts schadet. Bei der niedrigeren Temperatur, 45° und 58°, bei der ich die Umwandlungswärme bestimmte, und wo die Umwandlung in noch höherem Massstabe unvollständig sein sollte, würde es sich aber um messbare Unterschiede handeln, und das ist wohl dies die Ursache, warum Cohen meine Bestimmung dieser Grösse so sehr anzweifelt.

Hat nun aber die Auffassung der Umwandlungserscheinung als ein unvollständiger Vorgang irgendwelche Wahrscheinlichkeit für sich? Um über die Bedeutung der gemachten Dichtebestimmungen Klarheit zu bringen, wollen wir aus der letzten Abhandlung folgendes zitieren. Für graues Zinn, aus weissem bei Abkühlung auf —30° erhalten, haben Cohen und Dekker den praktisch konstanten Wert $d_g = 5{\cdot}764$ gefunden. Für weisses, zuvor geschmolzenes Zinn ergab sich auch übereinstimmend in mehreren Versuchen $d_w = 7{\cdot}285$. Wenn aber graues Zinn über Nacht bei 30° gehalten wurde, so zeigte die daraus entstandene weisse Modifikation eine niedrigere Dichte: $d_w = 7{\cdot}245$, die auch bei weiterem Verweilen bei dieser Temperatur sich nicht mehr änderte und nach 60 Stunden bei 100° nur auf $d_w = 7{\cdot}267$ anstieg. Für die endgültigen Messungen der spezifischen Wärme des weissen Zinns wurde ein Präparat benutzt, das aus grauem Zinn durch Erhitzung auf 120° in 27 Stunden bereitet war. Auch bei dieser energischen Behandlung war es nicht möglich, die Dichte über 7·265

zu steigern. Wenn dieses Zurückbleiben dem idealen Wert 7·285 gegenüber durch einen Gehalt von unverändertem grauen Zinn erklärt werden soll, so berechnet man in diesem Produkt, wie schon erwähnt, 1·2 % der physikalischen Unreinheit, während in dem nur auf 30° erhitzten 2·6 % derselben vorhanden sein sollte.

Als Stütze für diese Erklärung der beobachteten Dichteanomalien wurden andere Fälle, z. B. der des Thallopikrats, in welchen ähnliche starke Verzögerungen beobachtet worden sind, ins Feld geführt.

Ich glaube jedoch, dass es sich hier um eine ganz falsche Interpretierung der gemachten Beobachtungen handle. Enorme Verzögerungserscheinungen bei allotropen Umwandlungen sind freilich vielfach beobachtet. Ich bin aber mit keinem einzigen Falle bekannt, in dem eine bei einer gewissen Temperatur spontan einsetzende heterogene Umwandlung bei derselben Temperatur von selbst aufhört, und auch bei einer die des spontanen Einsetzens um 100° übersteigenden Temperatur noch nicht vollendet werden kann. Ein solches Benehmen ist mit allen bekannten Gesetzen der kristallinischen Umwandlung im Widerspruch und besonders mit dem katalytischen Einfluss, der sonst immer durch die Anwesenheit der stabilen Modifikation ausgeübt wird, unvereinbar. Die gegebene Deutung der Dichteanomalien kann daher nur auf Grundlage unzweideutiger Experimentalbeweise als möglich akzeptiert werden.

Solche Beweise liegen aber nicht vor. Auf die Dichtebestimmungen können sie nicht basiert werden, denn es ist nicht nur möglich, sondern überaus wahrscheinlich, dass, wenn das sich umwandelnde graue Zinn, seiner geringeren Dichte zufolge, sich zusammenzieht, Hohlräume in der gebildeten weissen Modifikation zurückbleiben, die die Dichte beeinflussen und so die niedrigen Werte vortäuschen. Wenn die kristallinische Umwandlung von einer Ausdehnung begleitet ist, oder die feste Phase sich aus dem geschmolzenen bildet, sind ähnliche Fehler viel weniger wahrscheinlich. Damit stimmen die von Cohen gefundenen gut reproduzierbaren Werte an der grauen und an der aus dem Schmelzfluss abgeschiedenen weissen Modifikation. Auch die mitgeteilten röntgenographischen Messungen, wenn auch für die weisse Modifikation von provisorischer Natur, stimmen mit der Auffassung vollständiger Umwandlung besser überein als mit der Annahme der Anwesenheit eines durch die Dichtewerte gemessenen Betrags von physikalischer Unreinheit.

Dass Dichtemessungen an festen Körpern mit Vorsicht zu behandeln sind, ist gar keine neue Entdeckung, und man würde sehr irren, wenn

man etwa vorhandene Unterschiede in den Dichten immer auf allotrope Verschiedenheiten zurückführen wollte. Mir scheint die Sachlage im vorliegenden Falle eine sehr einfache zu sein. Stellt man sich auf den Boden der durch eine grosse Zahl von Beobachtungen begründeten Gesetze der kristallinischen Umwandlungen, wonach das Fortschreiten solcher heterogenen Reaktionen, im Gegensatz zu den Gesetzen der homogenen Reaktionsgeschwindigkeit, durch die entstandenen Produkte nicht gehemmt, sondern im Gegenteil beschleunigt wird, so bleibt kein Grund, daran zu zweifeln, dass es vollkommen zulässig ist, wie ich es in meinen oben zitierten Arbeiten getan habe, aus der beobachtbaren Geschwindigkeit in der Hauptperiode der Umwandlung auf den Zeitpunkt restloser Umwandlung zu extrapolieren.

Nachprüfung der Umwandlung mittels unabhängiger Methoden ist natürlich nur zu empfehlen. Dabei muss man aber Sicherheit haben, dass die zu bestimmende Eigenschaft tatsächlich den Umwandlungsgrad misst. Dass dies bezüglich der Dichtemethode in der hier behandelten Umwandlung der Zinnmodifikationen aller Wahrscheinlichkeit nach nicht der Fall gewesen ist, glaube ich oben nachgewiesen zu haben.

Nach der Übereinstimmung in der S. 367 angeführten Tabelle ist die Frage nach der spezifischen Wärme als erledigt zu betrachten. Für die thermischen Daten der Zinnmodifikationen besteht die Bedeutung der obigen Ausführungen dann im wesentlichen im Nachweis, dass auch bezüglich der Umwandlungswärme kein Grund vorliegt, die vorliegenden Bestimmungen in Zweifel zu ziehen.

Kopenhagen, November 1927.

Über das Gleichgewicht zwischen Methylat- und Hydroxylionen in Mischungen von Methylalkohol und Wasser.

II. Untersuchungen mittels elektrometrischer Wasserstoffionenmessungen.

Von

Augusta Unmack.

(Aus dem chem. Laboratorium der Kgl. tierärztl. u. landwirtsch. Hochschule, Kopenhagen.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 11. 27.)

1. In dem ersten Teil dieser Arbeit[1]) wurde versucht, die Gleichgewichtskonstante für den Prozess

$$OH^- + CH_3OH \rightleftarrows OCH_3^- + H_2O$$

auf verschiedenen Wegen zu bestimmen.

Anstatt der wirklichen Konstante

$$K = \frac{a_L(OH^-) \cdot a_L(CH_3OH)}{a_L(OCH_3^-) \cdot a_L(H_2O)} \tag{1}$$

[wo die verschiedenen $a_L(x)$ die Aktivitäten der betreffenden Stoffe in der willkürlichen Lösung L angeben] wurde die Grösse

$$K' = \frac{[OH^-]_L \cdot \Pi_L(M)}{[OCH_3^-]_L \cdot \Pi_L(W)} \tag{2}$$

bestimmt. $[OH^-]_L$ und $[OCH_3^-]_L$ bedeuten hier die molaren Konzentrationen von Hydroxyl- und Methylationen; $\Pi_L(M)$ bzw. $\Pi_L(W)$ ist das Verhältnis zwischen dem Dampfdruck des Methylalkohols bzw. des Wassers in der Mischung L und dem Dampfdruck der betreffenden Komponente in reinem Zustande (d. h. der relative Dampfdruck).

In diesem zweiten Teil der Abhandlung wird eine weitere Methode behandelt, von der man im voraus hoffen konnte, dass sie zum Ziel führen würde. Die Methode beruht auf der Bestimmung der Wasserstoffionenaktivität in Baselösungen in Methylalkohol-Wassermischungen mittels elektrometrischer Messungen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **129**, 349 (1927).

In einer Lösung von Basen, d. h. Hydroxyden oder Methylaten, in Methylalkohol-Wassermischung wird sich die Aktivität der Wasserstoffionen ändern, wenn man das Mischungsverhältnis Methylalkohol : Wasser ändert, teils, weil das Gleichgewicht zwischen Methylat- und Hydroxylion verschoben wird, teils wegen des Einflusses des Mediums.

Wenn K' sehr viel grösser als 1 ist, wird die Gleichgewichtsverschiebung, die durch Zusatz einer kleinen Wassermenge zu Methylalkohol eintritt, imstande sein, die Wasserstoffionenaktivität messbar zu verändern, bevor sich die Mediumwirkung[1]) geltend macht. Auf analoge Weise kann, wenn K' sehr viel kleiner als 1 ist, durch Zusatz einer kleinen Menge Alkohol zu einer wässerigen Lösung das Gleichgewicht stark verschoben werden, ohne dass das Medium merkbar verändert wird.

Ursprünglich war es die Absicht, dieses Verhalten zur Bestimmung von K' auszunutzen, und erst als es sich gezeigt hatte, dass die Wasserstoffionenaktivität bei Zusatz von kleinen Methylalkohol- (bzw. Wasser-) Mengen nicht stark geändert wird, und somit K' in der Nähe von 1 liegen musste, wurde untersucht, was andere Methoden geben würden. Es ergab sich dabei, wie aus der ersten Mitteilung hervorgeht, dass K' wahrscheinlich einen Wert von etwa 0·35 hat.

Da man aus den elektrometrischen Messungen indessen doch etwas über die Grösse der Gleichgewichtskonstante schliessen darf und sie auch sonst nicht ohne Interesse sind, sollen im folgenden die Ausführung der Messungen und die daraus gewonnenen Resultate dargelegt werden.

2. Die gemessenen Elemente waren nach folgendem Schema aufgebaut:

H_2	x_1 mol. $MeOR$, x_2 mol. CH_3OH in H_2O	3·5 mol. KCl in H_2O	0·1 mol. KCl, $HgCl$ in H_2O	Hg

Me bedeutet Na bzw. K.

Zu den Messungen wurden verschiedene Methylalkoholpräparate benutzt. Methylalkohol (aus Holz gewonnen) von Stora Kopparbergs-aktiebolag, Schweden, zeigte sich zu den Messungen in alkalischen Lösungen unbrauchbar, da es unmöglich war, damit konstante Potentiale zu bekommen. Es wurde deshalb ausschliesslich synthetischer Methylalkohol benutzt, teils Kahlbaums „Methanol z. Anal.", teils Methanol von der B.A.S.F. bezogen. Der Alkohol, der gewöhnlich

[1]) Über die Bedeutung der Bezeichnungen Gleichgewichts- und Mediumwirkung siehe erste Mitteilung.

etwa 0·3 ‰ Wasser enthielt, wurde zuerst mit Magnesium[1]) (etwa 10 g pro Liter) und dann mit Benzolsulfonsäure[2]) (etwa 0·001 Mol pro Liter) unter ständiger, schwacher Lüftung mit trockener kohlendioxydfreier Luft destilliert. Man bekam dadurch einen Alkohol, dessen Wassergehalt immer kleiner als 0·1 ‰ war, oft auch unter 0·05 ‰ (0·003 mol. H_2O) und dessen Leitfähigkeit 3 bis $5 \cdot 10^{-7}$ betrug. Der Wassergehalt wurde durch Reaktion von 0·05 g Magnesium mit 10 cm³ Methylalkohol und Vergleich der Menge ausgefällten Magnesiumhydroxyds[3]) bestimmt.

Der Alkohol gab mit der Fuchsinreaktion nach Schiff[4]) eine schwache Aldehydreaktion. Die Menge Aldehyd scheint sich bei den verschiedenen Destillationen trotz Lüftung nicht zu vergrössern. Durch Zusatz von 0·35 ‰ Formaldehyd wurde die Reaktion bedeutend intensiver. Wurden die Silbermengen, die aus einer ammoniakalischen Silberlösung einmal durch Zusatz von dem Alkohol, das andere Mal durch Zusatz von einer wässerigen schwachen Formaldehydlösung abgeschieden werden, verglichen, schien der Formaldehydgehalt kleiner als 0·1 ‰.

Der Alkohol wurde in einer Bürettenflasche, die mit Calciumchlorid- und Natronkalkröhren gegen die Aussenluft geschützt war, gesammelt. Die Methylatlösungen und die Mischungen von Wasser und Methylalkohol wurden in ähnlichen Flaschen hergestellt und aufbewahrt. Die Flaschen waren zuvor mit trockener, kohlendioxydfreier Luft gefüllt.

Die benutzten Natriummethylatlösungen wurden aus metallischem Natrium hergestellt, während die Kaliummethylatlösungen mit Kaliumamalgam, das durch Elektrolyse von Kaliumkarbonat erhalten war, hergestellt wurden. Nach der Darstellung wurde das Amalgam einige Male im Schütteltrichter mit Wasser, dann dreimal mit Methylalkohol gewaschen und darauf in Methylalkohol in eine Bürettenflasche gegossen. Während der Zugabe des Amalgams wurde die Flasche mit

---

[1]) N. Bjerrum und L. Zechmeister, Ber. **56**, 894 (1923).

[2]) Die Destillation mit Benzolsulfonsäure wurde vorgenommen, um Ammoniak und andere flüchtige Basen zurückzuhalten. Benzolsulfonsäure wurde für diese Destillation vorgezogen, da sie eine starke Säure ist und nur langsam ätherifiziert wird. Das letzte wurde durch folgenden Versuch gezeigt: Eine etwa 0·01 norm. methylalkoholische Benzolsulfonsäurelösung wurde auf dem Wasserbad unter Rückflusskühlung längere Zeit gekocht. Nach 8stündigem Kochen war der Titer nicht merkbar verändert. Ein analoger Versuch mit Weinsäure ergab dagegen eine deutliche Ätherifizierung. Die Benzolsulfonsäure ist sehr hygroskopisch und wurde deshalb im Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

[3]) N. Bjerrum und L. Zechmeister, loc. cit.

[4]) Lunge-Berl, **4**, 232 (1924).

trockener, kohlendioxydfreier Luft gelüftet. Da die Zersetzung von Kaliumamalgam mit Methylalkohol langsam vor sich geht, wurde das Kalium aus dem Amalgam in die Lösung elektrolysiert. Mit der Elektrolyse wurde fortgesetzt, bis es bei Stromunterbrechung keine sichtbare Gasentwicklung mehr an der Quecksilberoberfläche gab. Der Zerfall wurde auch durch Titration der Lösung verfolgt.

Die sehr wasserhaltigen Lösungen wurden mittels einer wässerigen Hydroxydlösung hergestellt.

Das zu den Kaliummethylatlösungen benutzte Wasser hatte eine Leitfähigkeit von $0{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$, während das Wasser, das zu den Natriummethylatmischungen benutzt wurde, wesentlich schlechter war ($\varkappa =$ etwa $2 \cdot 10^{-6}$).

Die Versuchslösungen wurden in 100 cm³-Messkolben hergestellt durch Mischen einer abgemessenen Methylat- oder Hydroxydmenge mit einer gemessenen Menge einer Alkohol-Wassermischung, deren Zusammensetzung durch Wägung beider Komponenten bestimmt war, worauf die Kolben mit Alkohol bzw. Wasser aufgefüllt wurden. Die Messkolben waren im voraus mit trockener, kohlendioxydfreier Luft gefüllt und die Lösung wurde mit einem Heberrohr vom Kolben in das Elektrodengefäss unter ständiger Lüftung beider Gefässe gepresst.

Die Molarität von Wasser und Alkohol in der durch Wägung hergestellten Mischung wurde mit Hilfe von Landolt-Börnsteins Tabellen[1]) über die Abhängigkeit des spez. Gewichts von der Zusammensetzung bestimmt (in Gramm pro 100 Gramm bei $t = 15^{\circ}$ angegeben).

Als Elektrodengefäss wurde ein Modell mit Waschflasche und Heberrohr benutzt, das so konstruiert war, dass der Wasserstoffstrom bei der Messung geschlossen werden konnte, während der Hahn des Heberrohres geöffnet war[2]).

Der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von 30%igem Kaliumhydroxyd hergestellt und nach Passierung einer Schraubenwaschflasche, welche mit alkalischem Pyrogallol gefüllt war, durch zwei Türme mit Calciumchlorid, ein **U**-Rohr mit Phosphorpentoxyd und zum Schlusse, um das Mitreissen von Staub zu vermeiden, durch ein **U**-Rohr mit Watte geleitet.

Als Bezugselektrode wurde eine 0·1 norm. Kalomelelektrode angewandt, die durch Messung gegen eine Wasserstoffelektrode in 0·01 norm. HCl, 0·09 norm. $NaCl$ (in Wasser) kontrolliert wurde. Als

[1]) Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, 5. Aufl., S. 453 (1923).

[2]) N. Bjerrum, A. Unmack und L. Zechmeister, Kgl. danske Vid. Selsk. Mat.-Fys. Medd. V, Heft 11 (1924).

Zwischenflüssigkeit zwischen der Wasserstoff- und der Kalomelelektrode diente 3·5 norm. wässerige Kaliumchloridlösung.

Die Messungen wurden im Thermostaten bei 18° ausgeführt; sowohl Elektroden als auch Zwischenflüssigkeit befanden sich im Thermostaten.

Zu den Messungen wurde ein Potentiometer von Wolff mit einem Spiegelgalvanometer (bewegliche Spule, innerer Widerstand 700 Ohm) von Siemens & Halske als Nullinstrument benutzt.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen war in den alkoholreichsten Lösungen nicht so gut wie in den wässerigen Lösungen. Das rührt sicher daher, dass sich an der Grenzfläche zwischen der Methylatlösung und der 3·5 norm. Kaliumchloridlösung etwas Kaliumchlorid ausscheidet.

Wieviel das Potential, das im Grenzbereich zwischen den zwei Lösungen besteht, dadurch geändert wird, kann man nicht sagen. Überhaupt ist es so gut wie unmöglich, auf dieses Potential bei den Berechnungen Rücksicht zu nehmen. Solange man sich darauf beschränkt, zwei Lösungen mit ungefähr demselben Wassergehalt zu vergleichen, begeht man kaum einen grossen Fehler, wenn man die zwei Potentiale in der Kette

$$\begin{array}{c|c|c} x_1 \text{ norm. } MeOR,\ x_2 \text{ norm. } CH_3OH & 3{\cdot}5 \text{ norm. } KCl & x_1 \text{ norm. } MeOH \\ \text{in } H_2O & \text{in } H_2O & \text{in } H_2O \end{array}$$

einander gleich setzt. Dagegen ist es sicher fehlerhaft, einen solchen Vergleich auf das ganze Mischungsbereich auszudehnen. Trotzdem sind die unten angegebenen Berechnungen ausgeführt, als ob das genannte Potential zwischen Elektrodeflüssigkeit und 3·5 norm. Kaliumchloridlösung unabhängig von dem Mischungsverhältnis sei.

Die Messresultate sind in den Tabellen 1 bis 4 wiedergegeben; Fig. 1 gibt eine graphische Darstellung der Abhängigkeit des Spannungsunterschiedes zwischen Wasserstoffelektroden in einer wässerigen Basenlösung und in einer entsprechenden methylalkoholhaltigen Lösung. Die Werte sind besonders in den alkoholreichen Mischungen recht unsicher. (Die Unsicherheit beträgt hier etwa 1 Millivolt.)

Man sieht, dass die Kurven um so höher liegen, je grösser die Ionenkonzentration ist, und dass es keine grössere Rolle spielt, ob die Lösung Natrium oder Kalium enthält, da die Kurven für die zwei 0·01 norm. Lösungen mit guter Annäherung durch eine ersetzt werden können. Nur in den fast rein methylalkoholischen Lösungen ist ein deutlicher Unterschied zwischen Natrium und Kalium vorhanden.

3. Um zu sehen, was man aus diesen Kurven über den Wert von K' schliessen kann, muss man sich überlegen, in welcher Weise eine

Änderung des Mischungsverhältnisses auf die Wasserstoffionenaktivität und dadurch auf die elektromotorische Kraft (E_L) der genannten Kette einwirken wird.

Fig. 1. Änderung der elektromotorischen Kraft der Kette:

H_2	x_1 mol. $MeOR$ in $CH_3OH + H_2O$	3·5 mol. KCl in H_2O	0·1 mol. KCl, $HgCl$ in H_2O	Hg	($t = 18°$)

Tabelle 1.

Messungen bei 18° von

H_2	0·1 norm. $NaOR$ in $CH_3OH + H_2O$	3·5 norm. KCl in H_2O	0·1 norm. KCl, $HgCl$ in H_2O	Hg

m_{H_2O} (Mol pro Liter)	m_{CH_3OH} (Mol pro Liter)	Molprozent CH_3OH	E_L	$E_W - E_L$	$\log V_L^W$ ($-H$)
0	24·90	100	1·1063	− 0·0163	0·28
0·1	24·85	99·6	1·1063	− 0·0163	0·28
1	24·48	96·1	1·1078	− 0·0178	0·31
2	24·11	92·3	1·1081	− 0·0181	0·31
10	21·01	67·7	1.1124	− 0·0224	0·39
17·76	17·76	50·0	1·1090	− 0·0190	0·33
29·07	12·69	30·4	1·1006	− 0·0106	0·18
51·30	1·99	3·8	1·0915	− 0·0015	0·03
53·38	0·99	1·8	1·0909	− 0·0009	0·02
55·51	0	0	1·0900	− 0·0000	0·00

Tabelle 2. Messungen bei 18° von

H_2 | 0·01 norm. $NaOR$ in $CH_3OH + H_2O$ | 3·5 norm. KCl in H_2O | 0·1 norm. KCl, $HgCl$ in H_2O | Hg

m_{H_2O} (Mol pro Liter)	m_{CH_3OH} (Mol pro Liter)	Molprozent CH_3OH	E_L	$E_W - E_L$	$\log V_L^W(-H)$
0	24·90	100	1·0531	— 0·0145	0·25
0·5	24·65	98·0	1·0543	— 0·0157	0·27
1	24·28	96·1	1·0554	— 0·0168	0·29
2	24·11	92·3	1·0551	— 0·0165	0·28
11·77	20·28	63·3	1·0560	— 0·0174	0·30
19·48	16·99	46·6	1·0525	— 0·0141	0·24
25·60	14·39	36·0	1·0477	— 0·0091	0·16
35·51	9·67	21·4	1·0420	— 0·0034	0·06
51·30	2	3·8	1·0386	— 0·0000	0·00
53·38	1	1·8	1·0386	0·0000	0·00
55·51	0	0	1·0386	0·0000	0·00

Tabelle 3. Messungen bei 18° von

H_2 | 0·01 norm. KOR in $CH_3OH + H_2O$ | 3·5 norm. KCl in H_2O | 0·1 norm. KCl, $HgCl$ in H_2O | Hg

m_{H_2O} (Mol pro Liter)	m_{CH_3OH} (Mol pro Liter)	Molprozent CH_3OH	E_L	$E_W - E_L$	$\log V_L^W(-H)$
0	24·90	100	1·0552	— 0·0167	0·29
2	24·11	92·3	1·0558	— 0·0173	0·30
5	22·99	82·1	1·0581	— 0·0196	0·34
8	21·81	73·2	1·0589	— 0·0204	0·35
13·19	19·70	59·9	1·0573	— 0·0188	0·33
24·86	14·62	36·9	1·0469	— 0·0084	0·15
34·04	10·38	23·4	1·0436	— 0·0051	0·09
42·81	6·13	12·5	1·0420	— 0·0035	0·06
55·51	0	0	1·0385	0·0000	0·00

Tabelle 4. Messungen bei 18° von

H_2 | 0·00333 norm. KOR in $CH_3OH + HO$ | 3·5 norm. KCl in H_2O | 0·1 norm. KCl, $HgCl$ in H_2O | Hg

m_{H_2O} (Mol pro Liter)	m_{CH_3OH} (Mol pro Liter)	Molprozent CH_3OH	E_L	$E_W - E_L$	$\log V_W^L(-H)$
0	24·90	100	1·0285	— 0·0157	0·26
2	24·11	92·3	1·0287	— 0·0159	0·26
5	22·99	82·1	1·0298	— 0·0170	0·29
8	21·81	73·2	1·0312	— 0·0184	0·32
16	18·46	53·6	1·0275	— 0·0147	0·25
29·67	12·42	29·5	1·0168	— 0·0040	0·07
38·63	8·18	17·3	1·0124	+ 0·0004	— 0·01
47·31	3·93	7·7	1·0117	+ 0·0011	— 0·02
55·51	0	0	1·1028 [1]	0·0000	0·00

[1] Nicht direkt gemessen, sondern aus anderen Messungen durch Interpolation gefunden.

Ändert man das Verhältnis Methylalkohol : Wasser, so wird sich die Wasserstoffionenaktivität aus zwei Gründen ändern.

1. Das Verhältnis zwischen Methylation und Methylalkohol (bzw. Hydroxylion und Wasser) wird geändert, wodurch die Wasserstoffionenkonzentration eine andere wird.

2. Das Medium, worin die Gleichgewichte sich einstellen und worin das Wassertoffion sich befindet, wird geändert, was auf Dissoziationskonstanten, Verteilungskoeffizienten usw. einwirkt.

Die erste dieser beiden Wirkungen wurde im ersten Teil dieser Abhandlung als Gleichgewichts-, die andere als Mediumwirkung bezeichnet.

Die Änderung der Wasserstoffionenaktivität, die diese beiden Wirkungen verursachen, wird eine Änderung von E_L bewirken. Ausserdem wird E_L· dadurch geändert, dass das Potential zwischen der Elektrodenflüssigkeit und der 3·5 norm. Kaliumchloridlösung einen anderen Wert annimmt. Von dieser letzten Änderung von E_L soll hier abgesehen werden. Einen wesentlichen Teil dieses Potentials kann man doch nicht von der Mediumwirkung trennen[1]. Der andere Teil, der den Charakter eines Diffusionspotentials hat, ist wahrscheinlich um so kleiner, je verdünnter die Elektrodenflüssigkeit ist. Das Hauptgewicht soll deshalb im folgenden auf die für 0·00333 norm. Lösungen gefundenen Werte gelegt werden.

Um einen Begriff davon zu bekommen, welcher Teil der Änderung der Gleichgewichtswirkung und welcher der Mediumwirkung zugeschrieben werden muss, kann man die erstere für verschiedene K'-Werte berechnen, und die dadurch erhaltenen Kurven mit den experimentell gefundenen vergleichen.

Betrachtet man unter Annahme konstanter Mediumwirkung zwei Lösungen mit derselben totalen Basenkonzentration, die eine in reinem Wasser, die andere in der Mischung L, hat man in reinem Wasser: $[OH^-]_W = [Na^+]$, während man in Methylalkoholwassermischungen, durch Einsetzen von $[OCH_3^-] = [Na^+] - [OH^-]$ in den Ausdruck für K',

$$[OH^-]_L = \frac{K' \cdot [Na^+]}{\frac{\Pi_L(M)}{\Pi_L(W)} + K'}$$

findet.

Unter der genannten Annahme werden Dissoziationskonstanten, Verteilungskoeffizienten u. dgl. beim Übergang von Wasser zu der Lösung L nicht geändert, und man hat deshalb

[1] N. Bjerrum und E. Larsson, Zeitschr. f. physik. Chemie **127**, 381 (1927).

$$\frac{a_L(H^+)}{a_W(H^+)} = \frac{a_W(OH^-)}{a_L(OH^-)} \cdot \frac{\Pi_L(W)}{1} = \frac{[OH^-]_W}{[OH^-]_L} \cdot \Pi_L \cdot (W) = \frac{\Pi_L(M) + K' \cdot \Pi_L(W)}{K'}.$$

Der Spannungsunterschied zwischen den Wasserstoffelektroden in den beiden Lösungen beträgt dann

$$\left.\begin{aligned} \Delta E_W = E_W - E_L &= 0.0577 \log \frac{a_L(H^+)}{a_W(H^+)} \\ &= 0.0577 \log \frac{\Pi_L(M) + K' \cdot \Pi_L(W)}{K'}. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Für Methylalkohol mit wenig Wasser findet man analog

$$\left.\begin{aligned} \Delta E_M = E_M - E_L &= 0.0577 \log \frac{a_L(H^+)}{a_M(H^+)} \\ &= 0.0577 \log (\Pi_L(M) + K' \cdot \Pi_L(W)). \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Mittels dieser Gleichungen kann man für verschiedene K'-Werte die E_L-Kurven einzeichnen, indem die Werte für $\Pi_L(M)$ und $\Pi_L(W)$ der Fig. 1 in erster Mitteilung entnommen werden[1]. Dies ist in Fig. 2 gemacht worden. Vergleicht man die Kurve für 0·00333 norm. Lösungen mit der berechneten, sieht man, dass die gefundene Kurve in Wasser mit wenig Alkohol zwischen der für $K' = 1$ und der für $K' = 0{\cdot}5$ berechneten Kurve liegt. Durch Zusatz von mehr Alkohol steigt die gefundene Kurve stark, um dann in Alkohol mit wenig Wasser wieder abzunehmen, indem sie eine Richtung annimmt, die ungefähr $K' = 0{\cdot}5$ entspricht.

In der Mitte des Mischungsbereichs kann die Gleichgewichtswirkung nicht gross sein. Die starke Zunahme der E_L-Werte in dem Bereich von 20 bis 70 Molprozent Methylalkohol muss deshalb hauptsächlich durch die Mediumwirkung verursacht sein. Diese Wirkung ist so stark, dass sie auch auf die Richtung der Kurve bei Zusatz von wenig Methylalkohol (bzw. Wasser) einwirken muss.

[1] Die dort gegebenen Kurven sind durch Kombination von Bestimmungen der Zusammensetzung des Dampfes beim Kochpunkt (Bergström) mit Dampfdruckbestimmungen bei 18° (Konowalow) berechnet worden. Seitdem ist eine Arbeit von Bredig und Bayer [Zeitschr. f. physik. Chemie **130**, 1 (1927)] erschienen, in welcher sie die Zusammensetzung des Dampfes und den totalen Dampfdruck über Methylalkoholwassermischungen gemessen haben. Legt man ihre Resultate bei 39·76° zugrunde für die Berechnung der relativen Dampfdrucke, bekommt man Kurven mit einer von dem in 1. Mitteilung gegebenen etwas abweichenden Form. Die Abweichungen sind doch für Wasser mit wenig Alkohol und für Alkohol mit wenig Wasser nicht so gross, dass ein Vergleich zwischen den berechneten $(E_W - E_L)$-Kurven und der für 0·00333 norm. Lösungen gefundenen Kurve zu einem neuen Resultat führt.

Die E_L-Werte, die man im Wasser mit wenig Alkohol findet, werden deshalb im Verhältnis zu dem in reinem Wasser gefundenen Wert zu gross ausfallen, während die E_L-Werte im Methylalkohol mit wenig Wasser im Verhältnis zu dem in reinem Alkohol gefundenen zu klein werden.

In beiden Fällen bekommt man dadurch eine Kurve, die einem zu grossen K'-Wert entspricht. Da die für 0·00333 norm. Lösungen gefundene Kurve sowohl in Wasser mit wenig Alkohol als auch in Alkohol mit wenig Wasser ungefähr dieselbe Richtung als die für $K' = 0{\cdot}5$ berechnete Kurve hat, ist es wahrscheinlich, dass K' etwas kleiner als 0·5 ist.

Fig. 2. Vergleich zwischen der gefundenen und für verschiedene K'-Werte berechneten Änderung der elektromotorischen Kraft.

Die für die anderen Konzentrationen gefundenen Kurven liegen wie schon erwähnt höher. Dieser Unterschied im Verlauf der Kurven rührt wahrscheinlich wenigstens teilweise von der Änderung des Potentials zwischen Elektrodenflüssigkeit und 3·5 normaler Kaliumchloridlösung her.

4. Elektrometrische Messungen, wie die hier ausgeführten, stehen im nahen Zusammenhang mit Bjerrum und Larssons[1]) Theorie über Ionenverteilungskoeffizienten. Auch durch Anwendung dieser Theorie ist es möglich zu einer Schätzung des Wertes von K' zu kommen.

Den Verteilungskoeffizienten eines Stoffes definieren Bjerrum und Larsson als das Verhältnis zwischen den Konzentrationen des Stoffes in zwei Phasen (mischbaren oder nicht mischbaren), in welchen der Stoff dieselbe Aktivität besitzt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **127**, 358 (1927).

Den Wert, den man bei unendlicher Verdünnung für den Verteilungskoeffizienten zwischen der Gasphase und einer Lösung L findet, bezeichnen sie mit $V_L(X)$, indem $V_L(X) = \frac{[X]}{[X]_L}$, wo $[X]_L$ die Konzentration von X in der Lösung L, $[X]$ die Konzentration von X in einer Gasphase, die in bezug auf X in Gleichgewicht mit der Lösung L ist, bedeutet.

Der Verteilungskoeffizient zwischen zwei Lösungen L_1 und L_2 wird analog durch $V_{L_2}^{L_1}(X) = \frac{[X]_{L_1}}{[X]_{L_2}}$ gegeben.

Betrachtet man Lösungen, für welche die Aktivität des Stoffes X mit der Konzentration proportional ist, kann man die Aktivitätsskala so definieren, dass für eine bestimmte Phase die Aktivität gleich der Konzentration wird. Wir wollen im folgenden die Aktivitätsskala durch die Konzentration in der Gasphase festlegen und haben also:

$$a(X) = [X], \tag{5}$$

indem $a(X)$ die Aktivität und $[X]$ die Konzentration von X in der Gasphase bedeutet.

Für jede andere Phase, z. B. für die Lösung L, wird dann nach der obenstehenden Definition des Verteilungskoeffizienten gelten:

$$a_L(X) = [X]_L \cdot V_L(X). \tag{6}$$

Vergleicht man die Verhältnisse in zwei Lösungen, bekommt man:

$$\frac{a_{L_1}(X)}{a_{L_2}(X)} = \frac{[X]_{L_1} \cdot V_{L_1}(X)}{[X]_{L_2} \cdot V_{L_2}(X)} = \frac{[X]_{L_1}}{[X]_{L_2}} \cdot V_{L_1}^{L_2}(X). \tag{7}$$

Aus diesem Ausdrucke geht hervor, dass man, wenn Aktivität und Konzentration proportional sind, den Verteilungskoeffizienten $V_{L_1}^{L_2}(X)$ auf zwei Weisen bestimmen kann:

1. Dadurch, dass man in Übereinstimmung mit der oben gegebenen Definition das Verhältnis zwischen den Konzentrationen von X in zwei Lösungen, in welchen X dieselbe Aktivität hat, bestimmt, was

$$V_{L_1}^{L_2}(X) = \frac{[X]_{L_2}}{[X]_{L_1}} \tag{8a}$$

gibt.

2. Durch die Bestimmung des Verhältnisses zwischen den Aktivitäten von X in zwei Lösungen, in welchen X dieselbe Konzentration hat. Dieses Verhältnis wird gleich dem reziproken Wert des Verteilungskoeffizienten sein:

$$V_{L_1}^{L_2}(X) = \frac{a_{L_1}(X)}{a_{L_2}(X)}. \tag{8b}$$

Wenn man dazu übergeht, Lösungen, für welche Aktivität und Konzentration nicht mehr proportional sind, z. B. Elektrolytlösungen, die nicht unendlich verdünnt sind, zu betrachten, muss man den Ausdruck (6) durch

$$a_L(X) = [X]_L \cdot f_L^{(c)}(X) \cdot V_L(X) \tag{9}$$

ersetzen. $f_L^{(c)}(X)$ ist hier der gewöhnliche Lewissche Aktivitätskoeffizient, d. h. das Verhältnis zwischen Aktivität und Konzentration, wenn man für die betreffende Phase eine solche Aktivitätsskala benutzt, dass bei unendlicher Verdünnung die Aktivität gleich der Konzentration [d. h. $f_L(X) = 1$] wird.

Durch Vergleich zweier Lösungen bekommt man, wenn (9) benutzt wird

$$\frac{a_{L_1}(X)}{a_{L_2}(X)} = \frac{[X]_{L_1}}{[X]_{L_2}} \cdot \frac{f_{L_1}^{(c_1)}(X)}{f_{L_2}^{(c_2)}(X)} \cdot \frac{V_{L_1}(X)}{V_{L_2}(X)} = \frac{[X]_{L_1}}{[X]_{L_2}} \cdot \frac{f_{L_1}^{(c_1)}(X)}{f_{L_2}^{(c_2)}(X)} \cdot V_{L_1}^{L_2}(X). \tag{10}$$

Sind die zwei Lösungen im Verteilungsgleichgewicht, d. h. $a_{L_2}(X) = a_{L_1}(X)$, findet man

$$\frac{[X]_{L_2}}{[X]_{L_1}} = V_{(c_1 c_2) L_1}^{ L_2}(X) = V_{L_1}^{L_2}(X) \cdot \frac{f_{L_1}^{(c_1)}(X)}{f_{L_2}^{(c_2)}(X)}, \tag{11a}$$

wo $V_{(c_1 c_2) L_1}^{L_2}(X)$ der Verteilungskoeffizient bei den Ionenkonzentrationen c_1 und c_2 in den zwei Phasen ist.

Wird dagegen das Verhältnis der Aktivitäten in zwei Lösungen bestimmt, worin die Konzentration von X dieselbe und gleich c ist, bekommt man

$$\frac{a_{L_1}(X)}{a_{L_2}(X)} = V_{(c) L_1}^{L_2}(X) = V_{L_1}^{L_2}(X) \cdot \frac{f_{L_1}^{(c)}(X)}{f_{L_2}^{(c)}(X)}. \tag{11b}$$

Da die hier angeführten Messungen eben unter den letzteren Umständen ausgeführt sind, wird es die Formel (11b) sein, nach welcher hier zu Ionenkonzentration Null extrapoliert werden muss, um den Verteilungskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung zu finden.

5. Vorläufig haben wir von dem Falle gesprochen, dass das betreffende Ion nur in einer einzigen, für alle Phasen gemeinsamen Form vorkommt. Ist das Ion dagegen in den Lösungen verschieden solvatisiert, so dass man mit einem Gleichgewicht zwischen verschiedenen Solvaten zu tun hat, wird es angebracht sein, mit dem von Bjerrum und Larsson[1]) eingeführten Begriff „Bruttoverteilungskoeffizient" zu rechnen. Unter dem Bruttoverteilungskoeffizienten eines Ions verstehen Bjerrum und Larsson das Verhältnis zwischen den Totalkonzentrationen des

[1]) Loc. cit. S. 380.

Ions (solvatisiert + nicht solvatisiert) in zwei Lösungen, worin das nicht solvatisierte Ion dieselbe Aktivität hat.

Betrachtet man wasserstoffionenhaltige Lösungen in Methylalkohol-Wassermischungen, so definiert man zweckmässig den Bruttoverteilungskoeffizienten des Wasserstoffions zwischen einem lösungsmittelfreien Vakuum und der Lösung L durch

$$V_L(H) = \frac{[H^+]}{[H]_L}, \tag{12}$$

worin $[H]_L$ die totale Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung L, $[H^+]$ die Konzentration des Wasserstoffions in dem Vakuum, das was H^+ betrifft in Gleichgewicht mit L ist, bedeutet.

Auf ähnliche Weise, wie zwei wasserstoffionenhaltige Lösungen nur dann im Verteilungsgleichgewicht sind, wenn das für die Lösungen gemeinsame Ion, das unsolvatisierte Wasserstoffion, in beiden Lösungen dieselbe Aktivität hat, muss man auch für baseionenhaltige Lösungen fordern, dass ein Ion, das hier als eine gemeinsame Form für die verschiedenen Baseionen angesehen werden kann, dieselbe Aktivität in zwei Lösungen, die im Verteilungsgleichgewicht sind, haben muss. Die Gleichungen, die die Gleichgewichtsverhältnisse in alkalischen Methylalkoholwassermischungen bestimmen, können in folgender Form geschrieben werden:

$$-H^+ + CH_3OH \rightleftarrows OCH_3^-.$$
$$-H^+ + H_2O \rightleftarrows OH^-.$$

Aus dieser Form geht hervor, dass man formell sagen kann, dass OCH_3^- und OH^- beide Solvaten von dem gedachten Ion „$-H^+$“ sind, und dass „$-H^+$“ somit als das für alle Basenlösungen gemeinsame Ion angesehen werden kann.

Der Bruttoverteilungskoeffizient des Baseions muss danach als das Verhältnis zwischen den totalen Baseionkonzentrationen in zwei Lösungen, in welchen das Wasserstoffion dieselbe Aktivität hat, definiert werden. Dieser Verteilungskoeffizient soll mit $V_{L_1}^{L_n}(-H)$ bezeichnet werden.

Der Bruttoverteilungskoeffizient für Baseion zwischen einem lösungsmittelfreien Vakuum und einer Lösung L soll durch

$$V_L(-H) = \frac{1}{[H^+] \cdot [OR]_L} \tag{13}$$

definiert sein, indem man leicht sieht, dass man anstatt der Konzentration von dem gedachten Ion „$-H^+$“ im Zähler, die Konzentration von „$+H^+$“ im Nenner setzen muss. $[OR]_L$ gibt die totale Baseionkonzentration in der Lösung an.

6. Was den Zusammenhang zwischen den spezifischen Verteilungskoeffizienten der einzelnen Ionen und dem Bruttoverteilungskoeffizienten betrifft, haben Bjerrum und Larsson gezeigt, dass dieser eng mit der Gleichgewichtskonstante des betreffenden Solvatisierungsgleichgewichts verknüpft ist. So finden sie z. B. für wasserstoffionenhaltige Lösungen in Äthylalkohol-Wassermischungen die Beziehung:

$$V_A^W(H) = K'_A(H) \cdot V_A^W(H^+, H_2O), \tag{14}$$

wo $K'_A(H)$ die Gleichgewichtskonstante ist, die man für den Prozess

$$H^+, C_2H_5OH + H_2O \rightleftarrows H^+, H_2O + C_2H_5OH$$

in Äthylalkohol mit wenig Wasser findet. Für Methylalkohol-Wassermischungen gilt selbstverständlich ein ganz analoger Ausdruck.

Für baseionenhaltige Lösungen lässt sich ein entsprechender Ausdruck in folgender Weise ableiten:

Das Gleichgewicht zwischen Wasserstoffion, Hydroxylion und Methylation ist durch die Gleichungen

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$
$$H^+ + OCH_3^- \rightleftarrows CH_3OH$$

bestimmt. Für diese sind die Gleichgewichtskonstanten bei unendlicher Verdünnung K_W und K_M durch

$$K_W = \frac{[OH^-]_L \cdot V_L(OH^-) \cdot [H^+]_L \cdot V_L(H^+)}{\Pi_L(W)} \tag{15a}$$

und
$$K_M = \frac{[OCH_3^-]_L \cdot V_L(OCH_3^-) \cdot [H^+]_L \cdot V_L(H^+)}{\Pi_L(M)} \tag{15b}$$

gegeben. Vergleicht man diese beiden Gleichungen mit (1) und (2), bekommt man

$$K = \frac{K_W}{K_M} \tag{16a}$$

$$K' = \frac{K_W}{K_M} \cdot \frac{V_L(OCH_3^-)}{V_L(OH^-)} = K \cdot \frac{V_L(OCH_3^-)}{V_L(OH^-)}. \tag{16b}$$

Führt man die aus (15a) und (15b) gewonnenen Ausdrücke für $[OH^-]_L$ und $[OCH_3^-]_L$ in den Ausdruck für die totale Basenionkonzentration: $[OR]_L = [OH^-]_L + [OCH_3^-]_L$ ein, so bekommt man:

$$[OR]_L = \frac{1}{[H^+]_L \cdot V_L(H^+)} \cdot \left[\frac{K_W \cdot \Pi_L(W)}{V_L(OH^-)} + \frac{K_M \cdot \Pi_L(M)}{V_L(OCH_3^-)}\right],$$

der mittels (12) und (13) als

$$\frac{1}{V_L(-H)} = \frac{K_W \cdot \Pi_L(W)}{V_L(OH^-)} + \frac{K_M \cdot \Pi_L(M)}{V_L(OCH_3^-)} \tag{17}$$

geschrieben werden kann.

Wird (17) auf ein Alkohol mit wenig Wasser angewandt, erhält man

$$\frac{1}{V_M(-H)} = \frac{K_M}{V_M(OCH_3^-)},$$

das mit (17)

$$V_M^L(-H) = \frac{K_W}{K_M}\cdot\frac{V_M(OCH_3^-)}{V_L(OH^-)}\cdot \Pi_L(W) + \Pi_L(M)\cdot V_M^L(OCH_3^-)$$

gibt.

In dem speziellen Falle, dass $L =$ Wasser ist, erhält man

$$V_M^W(-H) = \frac{K_W}{K_M}\cdot\frac{V_M(OCH_3^-)}{V_W(OH^-)} = \frac{K_W}{K_M}\cdot\frac{V_M(OCH_3^-)}{V_M(OH^-)}\cdot V_M^W(OH^-). \tag{18}$$

Dieser Ausdruck kann durch Benutzung von (16b) zu

$$V_M^W(-H) = K'_M\cdot V_M^W(OH^-) \tag{19a}$$

umgeformt werden, worin K'_M den Wert vom K' in Methylalkohol mit wenig Wasser bedeutet.

Wird K' in Wasser mit wenig Methylalkohol bestimmt, hat man analog

$$V_M^W(-H) = K'_W\cdot V_M^W(OCH_3^-), \tag{19b}$$

wo K'_W der K'-Wert in Wasser mit wenig Methylalkohol ist.

Aus diesen Ausdrücken geht hervor, dass man die Gleichgewichtskonstante K' aus dem Bruttoverteilungskoeffizienten des Baseions und dem spezifischen Verteilungskoeffizienten für entweder Methylat- oder Hydroxylion berechnen kann.

7. Aus den hier ausgeführten elektrometrischen Messungen kann man den Wert von dem Bruttoverteilungskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung bestimmen. Um daraus K' nach (19a) oder (19b) zu berechnen, werden wir eine Annahme über den Wert des Verteilungskoeffizienten des Hydroxylions machen. Wir wollen annehmen, dass dieser ungefähr gleich der des hydratisierten Wasserstoffions, H_3O^+, ist. Zu dieser Annahme kommt man, wenn man bedenkt, wie ähnlich die beiden Ionen einander sind: beide sind monovalent, und haben ungefähr dieselbe Grösse. Der Unterschied zwischen ihnen besteht nur darin, dass das hydratisierte Wasserstoffion zwei Wasserstoffkerne mehr als das Hydroxylion enthält.

8. Den Bruttoverteilungskoeffizienten findet man aus den hier ausgeführten Messungen auf folgende Weise: Durch die Messungen bestimmt man direkt das Verhältnis zwischen den Wasserstoffionenaktivitäten in zwei Lösungen, in welchen die totale Baseionkonzentration dieselbe ist, durch den Ausdruck

$$E_{L_1} - E_{L_2} = 0.0577 \log\frac{a_{L_2}(H^+)}{a_{L_1}(H^+)}. \tag{20}$$

Sind die Lösungen unendlich verdünnt, bekommt man mittels (8b)

$$\log V_{L_1}^{L_2}(-H) = \frac{E_{L_1} - E_{L_2}}{0.0577}. \quad (21)$$

Da die Messungen bei endlicher Konzentration ausgeführt sind, muss man indessen die Aktivitätskoeffizienten berücksichtigen. Nach (11b) bekommt man in diesem Falle:

$$\log V_{(c)}{}_{L_1}^{L_2}(-H) = \log V_{L_1}^{L_2}(-H) \cdot \frac{f_{L_2}(H^+)}{f_{L_1}(H^+)} = \frac{E_{L_1} - E_{L_2}}{0.0577}. \quad (22)$$

Die nach (22) berechneten Werte von $\log V_{(c)}{}_L^W(-H)$ sind in der letzten Kolonne der Tabelle 1 bis 4 angeführt. Wird das Hauptgewicht auf die Messungen in 0.00333 norm. Lösungen gelegt, erhält man

$$\log V_M^W(-H) = 0.26 + \log f_M(H^+) - \log f_W(H^+),$$

worin $f_M(H^+)$ und $f_W(H^+)$ die Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions in 0.00333 norm. Lösungen in Methylalkohol bzw. Wasser bedeuten.

Nach Debye und Hückel gilt in verdünnten Lösungen angenähert:

$$\log f_W(H^+) = -0.5\sqrt{c_{\text{Ion}}} \quad \text{und} \quad \log f_M(H^+) = -0.5 \cdot \left(\frac{D_W}{D_M}\right)^{3/2} \cdot \sqrt{c_{\text{Ion}}}.$$

D_W und D_M sind die Dielektrizitätskonstanten für Wasser bzw. Methylalkohol. Setzt man $D_W = 81.7$ und $D_M = 33.2$ [1]) ein, erhält man für den Bruttoverteilungskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

$$\log V_M^W(-H) = 0.18.$$

9. Der Verteilungskoeffizient des Hydroxylions wird, wie schon erwähnt, gleich der des hydratisierten Wasserstoffions angenommen. Der letztere lässt sich aber nach dem mit (14) analogem Ausdruck

$$V_M^W(H) = K'_M(H) \cdot V_M^W(H^+, H_2O)$$

berechnen, da sowohl der Bruttoverteilungskoeffizient als auch die Gleichgewichtskonstante $K'_M(H)$ bekannt ist.

Der Bruttoverteilungskoeffizient des Wasserstoffions ist von Ebert [2]) zu $\log V_M^W(H) = 2.25$ bestimmt worden.

Die Gleichgewichtskonstante $K'_M(H)$ für die Reaktion

$$H^+, H_2O + CH_3OH \rightleftarrows H^+, CH_3OH + H_2O$$

erhält man aus Goldschmidt und Dahlls [3]) Messungen durch Umrechnung auf die in unserer Arbeit für die Aktivitäten von Wasser und Methylalkohol benutzte Skala.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 267 (1897).
[2]) Ber. **58**, 175 (1925).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 121 (1923).

Goldschmidt und Dahll finden in Methylalkohol mit wenig Wasser:

$$\frac{[H^+, CH_3OH]\cdot m_{H_2O}}{[H^+, H_2O]} = 0{\cdot}235,$$

worin m_{H_2O} die Molarität des Wassers angibt.

Führt man hier $\Pi_L(M) = 1$ und $\Pi_L(W) = 0{\cdot}075\cdot m_{H_2O}$ ein[1]), so erhält man

$$K'_M(H) = \frac{[H^+, H_2O]\cdot \Pi_L(M)}{[H^+, CH_3OH]\cdot \Pi_L(W)} = \frac{1}{0{\cdot}235\cdot 0{\cdot}075} = \frac{1}{0{\cdot}018},$$

und der Verteilungskoeffizient des hydratisierten Wasserstoffions wird dann zu

$$\log V^W_M(H^+, H_2O) = 2{\cdot}25 + \log 0{\cdot}018 = 0{\cdot}51$$

gefunden.

10. Wird der Verteilungskoeffizient des Hydroxylions auch gleich 0·51 gesetzt, erhält man durch Einsetzung in (19a)

$$\log K'_M = \log V^W_M(-H) - \log V^W_M(OH^-) = 0{\cdot}18 - 0{\cdot}51 = -0{\cdot}33$$

oder $K'_M = 0{\cdot}47$.

Dieser K'-Wert gilt genau gesprochen nur in Methylalkohol mit wenig Wasser. Betrachtet man aber den Ausdruck (16b) für den Zusammenhang zwischen K' und der wirklichen Konstante

$$K = \frac{a_L(OH^-)\cdot a_L(CH_3OH)}{a_L(OCH_3^-)\cdot a_L(H_2O)},$$

sieht man, dass K' in dem ganzen Mischungsbereich konstant wird, wenn das Verhältnis $V_L(OH^-) : V_L(OCH_3^-)$ von dem Mischungsverhältnis unabhängig ist. Da die zwei Ionen nicht so sehr verschieden sind, ist es wahrscheinlich, dass ihre Verteilungskoeffizienten sich in ähnlicher Weise ändern werden, wenn das Mischungsverhältnis geändert wird. Man darf deshalb wohl erwarten, dass K' nicht sehr von dem Mischungsverhältnis abhängig sein wird.

K' ist hier bei unendlicher Verdünnung gefunden worden. Betrachtet man den Ausdruck für K', sieht man, dass sowohl im Zähler als auch im Nenner ein monovalentes Ion eingeht. Man darf daraus schliessen, dass die Konzentrationsabhängigkeit von K' kaum gross sein wird.

Wird das Resultat dieser Untersuchung mit dem in der ersten Mitteilung gefundenen verglichen, sieht man, dass die Übereinstimmung eine recht gute ist. In der ersten Mitteilung wurde als wahrschein-

[1]) Vgl. erste Mitteilung, Zeitschr. f. physik. Chemie **129**, 352 (1927); Bredig und Bayers Messungen (loc. cit. S. 379) geben $\Pi_L(W) = 0{\cdot}070\cdot m_{H_2O}$, wonach $K'_M = 0{\cdot}52$ wird.

lichster Wert für K' 0·35 gefunden, während wir hier 0·47 finden. Mit Hinblick auf die Unsicherheit der benutzten Methoden muss dies als eine genügende Übereinstimmung angesehen werden.

Zusammenfassung.

1. Mittels elektrometrischer Messungen bei 18° von Ketten folgenden Typs

$$H_2 \left| \begin{matrix} c_1 \text{ mol. } MeOR, c_2 \text{ mol. } CH_3OH \\ \text{in } H_2O \end{matrix} \right| \begin{matrix} 3{\cdot}5 \text{ mol. } KCl \\ \text{in } H_2O \end{matrix} \left| \begin{matrix} 0{\cdot}1 \text{ mol. } KCl, HgCl \\ \text{in } H_2O \end{matrix} \right| Hg$$

ist die Wasserstoffionenaktivität in alkalischen Lösungen in Methylalkohol-Wassermischungen bestimmt worden. Bei den Messungen hatte c_1 die Werte 0·1, 0·01 und 0·00333, während c_2 von 0 bis 24·9 (d. h. von reinem Wasser bis zu reinem Methylalkohol) variierte. Die Messungen sind teils mit natrium-, teils mit kaliumhaltigen Lösungen ausgeführt.

2. Aus den Messungsresultaten ist der Bruttoverteilungskoeffizient für Baseion zwischen Wasser und Mischungen von Methylalkohol und Wasser berechnet worden. Der Bruttoverteilungsexponent, d. h. der Logarithmus des Bruttoverteilungskoeffizienten, bei unendlicher Verdünnung zwischen Wasser und Methylalkohol wird zu etwa 0·18 berechnet.

3. Mittels einer von Bjerrum und Larsson entwickelten Theorie für den Bruttoverteilungskoeffizienten kann man die Gleichgewichtskonstante K' für den Prozess

$$OH^- + CH_3OH \rightleftarrows OCH_3^- + H_2O$$

berechnen, wenn man den Bruttoverteilungskoeffizienten für Baseion, und den spezifischen Verteilungskoeffizienten des Hydroxylions oder den des Methylations kennt. Bei der Berechnung wurde die Annahme gemacht, dass der Verteilungskoeffizient des Hydroxylions gleich der des hydratisierten Wasserstoffions ist. Der letztere wurde aus Eberts und Goldschmidt und Dahlls Versuchsdaten zu 0·51 berechnet.

Durch diese Rechnung findet man K' = etwa 0·47, in genügender Übereinstimmung mit dem Wert 0·35, der in der ersten Mitteilung angegeben wurde.

Vorliegende Arbeit ist unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Niels Bjerrum ausgeführt. Ich ergreife gern die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein immer reges Interesse bestens zu danken.

Beiträge zur Kenntnis der Oberflächenspannung von Lösungen.

Von

W. Herz und Erich Knaebel.

(Eingegangen am 16. 11. 27.)

Die im nachfolgenden beschriebenen Bestimmungen von Oberflächenspannungen sind sämtlich nach der Steighöhenmethode ausgeführt worden. Als Versuchsgefäss diente ein U-förmiger Apparat, dessen einer Schenkel ein Rohr von den Dimensionen eines gewöhnlichen Reagenzglases war, während sich an dem anderen Schenkel eine Kapillare von 0·489 mm Durchmesser angeschmolzen befand. Zur Konstanthaltung der Temperatur stand die ganze Apparatur in einem grossen Becherglase mit Wasser, das durch hindurchperlende Luftblasen gerührt und mit einer passenden Flamme auf die gewünschten Temperaturen erhitzt wurde; die Genauigkeit der Temperatureinstellung betrug 0·1°. Nach Füllung des Apparates mit der zu untersuchenden Flüssigkeit wurde der Höhenunterschied der unteren Menisken im weiten und im Kapillarrohr mittels eines Kathetometers abgelesen. Das weitere Rohr war mit einem durchbohrten Stopfen versehen, durch den ein Schlauch führte, mit Hilfe dessen durch Blasen die Flüssigkeit im Rohr in Bewegung gesetzt werden konnte, so dass immer frische Oberflächen zur Beobachtung gelangten. Nach etwa 2 Minuten hatte sich nach dem Einblasen die Bewegung beruhigt, worauf die Messung der Niveaudifferenzen vorgenommen wurde. Jeder von uns angegebene Wert der Oberflächenspannung ist das Mittel von 7 bis 9 gut übereinstimmenden Ablesungen des Steighöhenunterschiedes.

Die Dichten, welche zur Berechnung der Oberflächenspannungen nach der bekannten Formel $\gamma = \frac{1}{2} r h d g$ (γ Oberflächenspannung, r Radius der Kapillare, h Steighöhe, g Beschleunigung durch die Erdschwere, d Dichte) erforderlich sind, wurden in Ostwald-Sprengelschen Pyknometern bestimmt und auf Wasser von 4° C bezogen.

Alle Oberflächenspannungen sind in Dynen pro Kubikzentimeter angegeben.

Das bei den Versuchen benutzte Wasser wurde über Kaliumpermanganat zweimal durch einen Zinnkühler destilliert. Wo bei den verwendeten Stoffen nichts besonderes gesagt ist, handelt es sich stets um die reinsten Kahlbaumschen Präparate.

1. Vergleich der Oberflächenspannungen von Lösungen eines sauren Salzes mit den entsprechenden Gemischen aus neutralem Salz und Säure.

Zu diesem Vergleich dienten Lösungen von Ammoniumsulfat plus Schwefelsäure und von Ammoniumbisulfat. Die Lösungen der beiden Salze wurden durch Abwägen der reinen festen Salze hergestellt, die Gehalte der Schwefelsäurelösungen aus ihren spez. Gewichten nach den Zahlen der Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel ermittelt. Die Angaben der Konzentrationen erfolgen in Molen pro Liter. Die nachfolgende Tabelle der Oberflächenspannungen dürfte ohne weiteres verständlich sein.

	20°	40°	60°	80°
Wasser	72·53	69·54	66·00	62·30 Dyn/cm
A. Ammoniumsulfatlösungen.				
1. 3·500 molar	82·73	77·84	74·11	71·10 Dyn/cm
2. 1·750 „	76·58	73·14	70·40	67·90 „
3. 0·875 „	74·93	71·94	68·97	65·54 „
4. 0.437 „	73·75	70·69	67·45	63·41 „
B. Schwefelsäurelösungen.				
1. 3·481 molar	74·36	71·63	69·54	67·57 Dyn/cm
2. 1·740 „	73·73	71·37	68·63	66·34 „
3. 0·870 „	73·13	70·05	67·58	64·84 „
4. 0·435 „	72·89	69·65	66·53	63·53 „
C. Ammoniumbisulfatlösungen.				
1. 3·500 molar	77·92	74·42	71·77	69·32 Dyn/cm
2. 1·750 „	74·91	72·49	69·15	67·05 „
3. 0·875 „	73·96	70·95	67·93	64·90 „
4. 0·437 „	73·11	69·85	66·73	63·44 „
D. Gemische von A und B.				
1. 50 cm³ A 1 + 50 cm³ B 1	77·90	74·37	71·73	69·31 Dyn/cm
2. 50 „ A 2 + 50 „ B 2	74·83	72·56	69·25	67·03 „
3. 50 „ A 3 + 50 „ B 3	73·99	70·90	67·90	64·98 „
4. 50 „ A 4 + 50 „ B 4	73·18	69·91	66·67	63·49 „

Wie die Zahlen der unter C. und D. stehenden, gleich zusammengesetzten Lösungen von Ammoniumbisulfat einerseits und von Ammo-

niumsulfat + Schwefelsäure andererseits (C. 1 = D. 1, C. 2 = D. 2 usw.) zeigen, sind die Oberflächenspannungen bei dem sauren Salz und dem Gemisch von Neutralsalz + Säure identisch. Ein gleiches Ergebnis bezüglich der inneren Reibung hat vor kurzem H. Grunert[1]) in unserer Abteilung nachgewiesen.

Ferner zeigt sich, dass die Oberflächenspannungen der Bisulfatlösungen stets kleiner sind als das arithmetische Mittel für die Lösungen von Sulfat und Schwefelsäure, aus denen erstere bereitet worden sind. So ist z. B. die Oberflächenspannung der 3·5 mol. Ammoniumbisulfatlösung bei 20° (77·92) kleiner als die Hälfte der Summen der Oberflächenspannungen der 3·5 mol. Ammoniumsulfatlösung plus der Schwefelsäurelösung [$^1/_2$ (82·73 + 74·36) = 78·54]. Berücksichtigt man aber, dass durch die Vermischung von gleichen Mengen Ammoniumsulfat- und Schwefelsäurelösungen die Molarität jeder einzelnen Lösung halbiert wird, dann ist die Oberflächenspannung der Bisulfatlösung grösser als die halbe Summe der Oberflächenspannungen der Einzellösungen; z. B. beträgt die Oberflächenspannung der 3·5 mol. Bisulfatlösung bei 20° 77·92 und die halbe Summe für die beiden 1·75 mol. Einzellösungen nur $^1/_2$ (76·58 + 73·73) = 75·16. In diesem Sinne ist die Bildung des sauren Salzes durch eine Erhöhung der Oberflächenspannungen bezeichnet.

2. Änderungen der Oberflächenspannungen von Salzlösungen durch Zusatz der gleichionigen Säure.

Als erstes Beispiel hierfür wählten wir Ammoniumsulfatlösungen + Schwefelsäure, wobei die Molarität des Ammoniumsulfats stets 1·75 betrug, während die der Schwefelsäure regelmässig anwuchs. Das Salz war wieder genau abgewogen, der Schwefelsäuregehalt durch das spez. Gewicht festgelegt.

Lösungen von Ammoniumsulfat + Schwefelsäure		Oberflächenspannungen bei			
		20°	40°	60°	80°
1·75 molar	0	76·55	73·11	70·39	67·92 Dyn/cm
1·75 „	0·3475 molar	76·81	73·36	70·66	68·20 „
1·75 „	2 · 0·3475 „	77·10	73·63	70·94	68·49 „
1·75 „	3 · 0·3475 „	77·38	73·90	71·22	68·77 „
1·75 „	4 · 0·3475 „	77·66	74·13	71·49	69·04 „
1·75 „	5 · 0·3475 „	77·93	74·40	71·76	69·32 „
1·75 „	6 · 0·3475 „	78·20	74·65	72·04	69·60 „
1·75 „	7 · 0·3475 „	78·46	74·92	72·32	69·86 „
1·75 „	8 · 0·3475 „	78·71	75·23	72·53	70·11 „

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **145**, 394 (1925).

Tragen wir in ein rechtwinkliges Koordinatensystem die Mole Schwefelsäure als Abszissen und die Oberflächenspannungen als Ordinaten ein, so erhalten wir für das Wachsen der Oberflächenspannung bei jeder Temperatur eine gerade Linie; die vier Linien erscheinen nahezu parallel. Die Gleichungen für die vier Geraden lauten (γ Oberflächenspannung, m Molarität Schwefelsäure):

$$\text{Bei } 20^\circ \; \gamma = 76{\cdot}539 + 0{\cdot}007811\, m,$$
$$\text{„ } 40^\circ \; \gamma = 73{\cdot}093 + 0{\cdot}007688\, m,$$
$$\text{„ } 60^\circ \; \gamma = 70{\cdot}390 + 0{\cdot}007770\, m,$$
$$\text{„ } 80^\circ \; \gamma = 67{\cdot}927 + 0.007852\, m.$$

Um die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Oberflächenspannungen zu zeigen, seien beispielsweise die Zahlen für 60° in der Reihenfolge der vorhergehenden Tabelle angeführt:

Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
70·39	70·39	71·74	71·76
70·93	70·94	72·01	72·04
71·20	71·22	72·28	72·32
71·47	71·49		

Weitere Versuche von uns betreffen die Veränderungen der Oberflächenspannungen einer Zinksulfatlösung durch Schwefelsäurezusätze. Die Zinkmolarität war stets 1·75, die Schwefelsäurekonzentrationen gingen von 0·3542 bis 6 · 0·3542 Molarität. Die Lösungen waren — ebenso wie in dem folgenden Beispiele — entsprechend den Ammoniumsulfat-Schwefelsäurelösungen hergestellt.

Lösungen von Zinksulfat + Schwefelsäure		Oberflächenspannungen bei			
		20°	40°	60°	80°
1·75 molar	0	76·05	72·90	70·51	68·25 Dyn/cm
1·75 „	0·3542 molar	76·47	73·33	70·90	68·64 „
1·75 „	2 · 0·3542 „	76·87	73·76	71·32	69·06 „
1·75 „	3 · 0·3542 „	77·27	74·18	71·75	69·48 „
1·75 „	4 · 0·3542 „	77·69	74·59	72·14	69·88 „
1·75 „	5 · 0·3542 „	78·10	75·03	72·57	70·29 „
1·75 „	6 · 0·3542 „	78·53	75·41	72·95	70·67 „

Auch hier ergeben sich für die Oberflächenspannungen-Schwefelsäuremolaritätskurven gerade, fast parallele Linien, denen die vier Gleichungen entsprechen:

$$\text{Bei } 20^\circ \quad \gamma = 76{\cdot}058 + 0{\cdot}001163\,m,$$
$$\text{„ } 40^\circ \quad \gamma = 72{\cdot}914 + 0{\cdot}001174\,m,$$
$$\text{„ } 60^\circ \quad \gamma = 70{\cdot}500 + 0{\cdot}001157\,m,$$
$$\text{„ } 80^\circ \quad \gamma = 68{\cdot}234 + 0{\cdot}001146\,m.$$

Während bei den vorhergehenden Fällen die Oberflächenspannung der Salzlösung durch den Säurezusatz erhöht wird, finden wir in dem Beispiel $NaCl$—HCl eine Erniedrigung. Die Versuche sind nur bis 20° durchgeführt worden. Die Molarität an $NaCl$ war stets 1·75, die Salzsäurezusätze betrugen 0·3492 bis 9 · 0·3492 Molarität.

Lösungen von Natriumchlorid + Salzsäure	Oberflächenspannung	Lösungen von Natriumchlorid + Salzsäure	Oberflächenspannung
1·75 molar + 0	75·81 Dyn/cm	1·75 molar + 5 · 0·3492 molar	74·78 Dyn/cm
1·75 „ + 0·3492 molar	75·62 „	1·75 „ + 6 · 0·3492 „	74·59 „
1·75 „ + 2 · 0·3492 „	75·40 „	1·75 „ + 7 · 0·3492 „	74·34 „
1·75 „ + 3 · 0·3492 „	75·21 „	1·75 „ + 8 · 0·3492 „	74·13 „
1·75 „ + 4 · 0·3492 „	75·02 „	1·75 „ + 9 · 0·3492 „	74·01 „

Die Kurve aus Oberflächenspannung und HCl-Molarität liefert ebenso wie bei den Sulfaten eine gerade Linie, die aber gemäss der Erniedrigung durch den Säurezusatz in umgekehrter Richtung läuft. Die Gleichung der Geraden lautet $\gamma = 75{\cdot}810 - 0{\cdot}005763\,m$.

3. Die Oberflächenspannungen von wässerigen Lösungen der Alkali- und Erdalkalichloride und -nitrate.

Bestimmungen der Oberflächenspannungen von wässerigen Alkali- und Erdalkalichlorid- und -nitratlösungen sind bereits früher ausgeführt worden. Es erschien uns aber doch — auch im Hinblick auf unsere unter 4. gebrachten Messungen — wünschenswert, nochmals systematische Versuche darüber anzustellen, indem sämtliche Salze in mehreren, regelmässig abgestuften Konzentrationen untersucht wurden.

Der genaue Chloridgehalt der Lösungen wurde titrimetrisch festgestellt.

Die nachfolgende Tabelle dürfte ohne weiteres verständlich sein.

Die Oberflächenspannungen des reinen Wassers sind bei 20° 72·53 und bei 40° 69·54 Dyn/cm.

Die Erhöhungen, welche die Salze auf die Oberflächenspannung des Wassers ausüben, wachsen absolut und pro Gramm Salz mit steigender Konzentration. Die Erhöhungen pro Gramm bei 20° und 40° zeigen kaum Differenzen. Der Grad der Erhöhung ist für die

	Prozentgehalt	Oberflächenspannung bei 20° in Dyn/cm	Zuwachs pro 1 g Salz	Oberflächenspannung bei 40° in Dyn/cm	Zuwachs pro 1 g Salz
LiCl	4·95	74·47	0·396	71·51	0·398
	9·87	76·53	0·405	73·56	0·407
	14·40	78·57	0·419	75·54	0·417
NaCl	5·14	74·01	0·288	71·03	0·290
	10·09	75·54	0·298	72·56	0·299
	14·38	76·98	0·309	74·00	0·310
KCl	4·72	73·60	0·227	70·61	0·227
	9·85	74·83	0·234	71·82	0·231
	14·41	75·99	0·240	72·97	0·238
$MgCl_2$	4·95	74·36	0·369	71·38	0·372
	9·75	76·31	0·379	73·30	0·386
	14·92	78·48	0·399	75·51	0·400
$CaCl_2$	5·19	74·16	0·314	71·19	0·318
	10·08	75·86	0·330	72·89	0·332
	15·06	77·71	0·344	74·71	0·343
$SrCl_2$	5·15	73·68	0·224	70·68	0·221
	10·03	74·87	0·233	71·86	0·231
	14·89	76·14	0·243	73·13	0·241
$BaCl_2$	5·08	73·39	0·169	70·41	0·171
	10·12	74·32	0·176	71·34	0·178
	14·86	75·29	0·186	72·32	0·187

einzelnen Salze verschieden; am stärksten wirkt Lithiumchlorid, und dann folgen Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Natriumchlorid, Strontiumchlorid, Kaliumchlorid und Bariumchlorid oder die Kationen nach dem periodischen System geordnet nach fallender Wirkung: *Li*—*Na*—*K*, *Mg*—*Ca*—*Sr*—*Ba*. Tragen wir in einem Koordinatensystem die Salzkonzentrationen auf der Abszissenachse und die Oberflächenspannungen auf der Ordinatenachse auf, so erhalten wir in allen Fällen gerade Linien.

Bei den Nitratlösungen wurde der Salzgehalt gewichtsanalytisch bestimmt. Wegen zu geringer Löslichkeit geben wir keine Zahlen über Bariumnitrat.

	Prozentgehalt	Oberflächenspannung bei 20° in Dyn/cm	Zuwachs pro 1 g Salz	Oberflächenspannung bei 40° in Dyn/cm	Zuwachs pro 1 g Salz
$LiNO_3$ . . .	4·97	73·49	0·193	70·51	0·195
	9·91	74·51	0·200	71·49	0·197
	14·68	75·51	0·203	72·50	0·202

Fortsetzung.

	Prozentgehalt	Oberflächen-spannung bei 20° in Dyn/cm	Zuwachs pro 1 g Salz	Oberflächen-spannung bei 40° in Dyn/cm	Zuwachs pro 1 g Salz
$NaNO_3$ . . .	5·25	73·37	0·160	70·40	0·160
	10·53	74·26	0·164	71·27	0·164
	15·11	75·09	0·169	72·12	0·171
KNO_3	5·04	73·19	0·131	70·21	0·133
	9·93	73·87	0·135	70·89	0·136
	14·22	74·51	0·139	71·52	0·138
$Mg(NO_3)_2$ . .	4·61	73·41	0·191	70·41	0·189
	8·50	74·20	0·196	71·22	0·198
	13·08	75·20	0·204	72·21	0·204
$Ca(NO_3)_2$ . .	5·24	73·43	0·172	70·46	0·176
	9·94	74·31	0·179	71·34	0·181
	14·86	75·29	0·186	72·32	0·187
$Sr(NO_3)_2$ . .	5·10	73·20	0·131	70·22	0·133
	10·06	73·91	0·137	70·94	0·139
	14·97	74·66	0·142	71·68	0·143

Die Regelmässigkeiten sind ungefähr die gleichen wie bei den Cloriden. Auch bei den Nitraten erhöht das Lithiumsalz am meisten, nur wenig schwächer Magnesiumnitrat, und dann folgen *Ca*, *Na*, *Sr*, *K*, d. h. die Reihenfolge der Kationen ist dieselbe wie vorher, aber der Grad der Erhöhung ist bei den Nitraten geringer als bei den Chloriden. Die Kurven aus Oberflächenspannungen und Konzentrationen liefern wieder gerade Linien.

Unsere Versuche bestätigen in mancherlei Hinsicht die Auffassung, dass zwischen grösserer Wirksamkeit der Ionen auf die Oberflächenspannung und stärkerer Hydratation ein Zusammenhang besteht, denn innerhalb der Reihe der Alkalimetalle sinkt die Hydratation vom stärkst wirksamen Lithium bis zum Kalium und in der Reihe der Erdalkalimetalle entsprechend vom Magnesium bis zum Barium, während ebenso das stärker wirkende Chlorion mehr als das Nitration hydratisiert sein dürfte. Dagegen ist die Tatsache, dass die Erhöhung der Oberflächenspannung pro Gramm Salz mit seiner Konzentration steigt, damit nicht im Einklang, denn die Hydratation müsste in verdünnterer Lösung grösser sein. Im Sinne der Hydratationsauffassung würde schliesslich die Erscheinung, dass die Vermehrung der Oberflächenspannung durch die Salze bei 20° und 40° nahezu gleich gross ist, dahin gedeutet werden, dass innerhalb dieses Temperaturintervalls die Hydratation sich nicht wesentlich ändert.

4. Die Oberflächenspannungen von Alkali- und Erdalkalichlorid- und -nitratlösungen in Aceton-Wassergemischen.

Zuerst wurden die Oberflächenspannungen der benutzten Aceton-Wassermischungen selbst festgestellt. Das Aceton war Kahlbaumsches Präparat, aus der Bisulfitverbindung gewonnen, das von uns getrocknet und destilliert worden war. Die Mischungsverhältnisse sind in Gewichtsprozenten angegeben.

10%ige Aceton-Wassermischung:
Oberflächenspannung bei 20° 48·93 Dyn/cm, bei 40° 45·53 Dyn/cm.

20%ige Aceton-Wassermischung:
Oberflächenspannung bei 20° 40·39 Dyn/cm, bei 40° 37·37 Dyn/cm.

30%ige Aceton-Wassermischung:
Oberflächenspannung bei 40° 36·64 Dyn/cm, bei 40° 33·56 Dyn/cm.

Die Herstellung der Salzlösungen von bestimmter Konzentration bot insofern Schwierigkeiten, als ein Teil der Salze das Kristallwasser sehr fest hält und hygroskopisch ist; durch etwa mitgeführtes Wasser würde aber natürlich der Prozentgehalt Aceton in den zur Auflösung benutzten Aceton-Wassermischungen geändert werden. Wir verfuhren derart, dass wir die Salze peinlichst trockneten und dann in geschlossenen Gefässen sofort einwogen. Durch besondere Analysen, die bei den Chloriden titrimetrisch und bei den Nitraten gravimetrisch ausgeführt wurden, überzeugten wir uns, dass wirklich die wasserfreien Salze vorlagen, und schliesslich kontrollierten wir den Salzgehalt unserer Lösungen nochmals auf analytischem Wege[1]).

	Prozentgehalt	Oberflächen-spannung bei 20° in Dyn/cm	Veränderung pro 1 g Salz	Oberflächen-spannung bei 40° in Dyn/cm	Veränderung pro 1 g Salz
		10%ige Aceton-Wasserlösungsmittel.			
LiCl	5·04	49·64	0·141	46·21	0·135
	9·95	49·14	0·021	45·77	0·024
	15·11	48·59	— 0·022	45·31	— 0·015
NaCl	4·96	47·69	— 0·250	44·31	— 0·240
	10·12	46·33	— 0·257	42·94	— 0·256
	14·92	45·04	— 0·261	41·68	— 0·258
KCl	5·02	48·15	— 0·155	44·76	— 0·153
	10·05	47·37	— 0·155	44·02	— 0·150
	15·06	46·47	— 0·160	43·15	— 0·158

[1]) Gelegentlich dieser Versuchsreihe sei auf die interessante Abhandlung von Seith, Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 257 (1925) hingewiesen.

Fortsetzung.

	Prozentgehalt	Oberflächen-spannung bei 20° in Dyn/cm	Veränderung pro 1 g Salz	Oberflächen-spannung bei 40° in Dyn/cm	Veränderung pro 1 g Salz
10%ige Aceton-Wasserlösungsmittel.					
$MgCl_2$	5·17	50·31	0·267	46·87	0·259
	9·88	49·71	0·079	46·31	0·079
	14·78	49·16	0·016	45·80	0·018
$CaCl_2$	5·11	50·53	0·314	47·10	0·302
	9·91	49·72	0·080	46·30	0·078
	14·87	48·87	— 0·004	45·48	— 0·003
$SrCl_2$	5·09	51·06	0·438	47·72	0·430
	9·94	50·02	0·110	46·55	0·103
	14·89	49·03	0·067	45·61	0·054
$BaCl_2$	5·05	48·63	— 0·059	45·22	— 0·061
	10·09	48·27	— 0·065	44·88	— 0·064
	14·91	47·94	— 0·066	44·56	— 0·065
20%ige Aceton-Wasserlösungsmittel.					
LiCl	5·05	40·91	0·101	37·87	0·099
	9·92	40·50	0·011	37·51	0·014
	14·86	40·13	— 0·017	37·13	— 0·016
NaCl	5·02	39·20	— 0·237	36·20	— 0·233
	10·04	37·98	— 0·232	34·95	— 0·233
	14·97	36·84	— 0·237	33·79	— 0·239
KCl	5·08	39·79	— 0·118	36·76	— 0·120
	9·96	39·24	— 0·115	36·19	— 0·118
	15·03	38·60	— 0·112	35·64	— 0·115
$MgCl_2$	5·09	41·59	0·236	38·52	0·226
	9·94	41·05	0·066	38·00	0·063
	14·81	40·51	0·008	37·51	0·009
$CaCl_2$	5·14	41·66	0·247	38·60	0·239
	9·88	40·91	0·053	37·92	0·056
	14·78	40·21	— 0·007	37·29	— 0·005
$SrCl_2$	5·12	42·21	0·355	39·18	0·353
	9·91	41·55	0·117	38·50	0·114
	14·84	40·93	0·036	37·93	0·038
$BaCl_2$	5·06	40·21	— 0·036	37·20	— 0·034
	9·94	40·04	— 0·035	36·99	— 0·038
	14·86	39·87	— 0·035	36·82	— 0·037
30%ige Aceton-Wasserlösungsmittel.					
LiCl	5·12	36·93	0·057	33·84	0·055
	9·96	36·66	0·002	33·61	0·005
NaCl	5·02	35·60	— 0·207	32·50	— 0·211
	10·03	34·57	— 0·206	31·47	— 0·208

Fortsetzung.

	Prozentgehalt	Oberflächen-spannung bei 20° in Dyn/cm	Veränderung pro 1 g Salz	Oberflächen-spannung bei 40° in Dyn/cm	Veränderung pro 1 g Salz
KCl	5·03	36·28	— 0·072	33·21	— 0·070
	9·94	35·91	— 0·073	32·88	— 0·068
$MgCl_2$	5·06	37·67	0·204	34·56	0·198
	9·95	37·20	0·056	34·15	0·059
$CaCl_2$	5·18	37·69	0·203	34·64	0·208
	9·86	37·02	0·039	33·99	0·044
$SrCl_2$	5·14	38·09	0·282	35·03	0·286
	9·92	37·48	0·085	34·42	0·087
$BaCl_2$	5·06	36·44	— 0·039	33·38	— 0·036
	9·96	36·28	— 0·036	33·18	— 0·038

Die Salze lassen sich nach ihrer Beeinflussung der Oberflächenspannung der Aceton-Wassergemische in zwei Klassen einteilen. Durch den Zusatz von Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Bariumchlorid wird die Oberflächenspannung des Lösungsmittels mit steigender Salzkonzentration dauernd ziemlich gleichmässig erniedrigt, wobei das Natriumchlorid die stärkste und das Bariumchlorid die geringste Wirkung hat. (In der Tabelle ist die Tatsache der Erniedrigung gegenüber dem Lösungsmittel durch das Minuszeichen in der Kolumne „Veränderung pro 1 g Salz“ bezeichnet.) Je grösser der Acetongehalt des Lösungsmittels ist, desto geringer ist die Verminderung. Bei 20° und 40° sind die Wirkungen ziemlich gleich. Dagegen liefern die anderen Salze zuerst eine Erhöhung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels und dann bei den höheren Salzkonzentrationen eine Erniedrigung, die bis unter den Wert des reinen Lösungsmittels führen kann. Die Grösse der Erhöhung ist am stärksten beim Strontiumchlorid ausgeprägt, und dann kommen in fallender Wirkungsreihe Calciumchlorid, Magnesiumchlorid und Lithiumchlorid. In derselben Reihenfolge vollzieht sich auch die später einsetzende Oberflächenerniedrigung. Mit der Temperatur (20° oder 40°) ändern sich die Erhöhungen und Erniedrigungen nur unbedeutend; dagegen ist die Wirkung bei höheren Acetonkonzentrationen schwächer.

Ganz analoge Verhältnisse finden wir bei den Nitraten.

Bariumnitrat ist in den acetonhaltigen Lösungsmitteln so wenig löslich, dass wir damit keine Messungen angestellt haben.

Wasserfreies Magnesiumnitrat ist nicht darzustellen, wir mussten daher wasserhaltiges Nitrat in den Aceton-Wassermischungen auflösen,

	Prozentgehalt	Oberflächen-spannung bei 20° in Dyn/cm	Veränderung pro 1 g Salz	Oberflächen-spannung bei 40° in Dyn/cm	Veränderung pro 1 g Salz
10%ige Aceton-Wasserlösungsmittel.					
$Li(NO_3)$ . . .	5·04	49·38	0·089	45·96	0·085
	9·98	48·91	— 0·002	45·49	— 0·004
	14·93	48·45	— 0·032	45·04	— 0·033
$NaNO_3$ . . .	5·09	48·18	— 0·147	44·77	— 0·149
	10·02	47·39	— 0·154	43·97	— 0·156
	14·88	46·71	— 0·149	43·30	— 0·150
KNO_3	4·97	48·37	— 0·113	44·99	— 0·115
	10·04	47·73	— 0·119	44·30	— 0·122
	15·03	47·11	— 0·121	43·70	— 0·122
$Ca(NO_3)_2$ . .	4·97	50·27	0·270	46·89	0·274
	10·07	49·64	0·070	46·26	0·072
	14·94	48·98	0·003	45·60	0·005
$Sr(NO_3)_2$ . .	5·09	50·64	0·336	47·26	0·340
	10·08	49·88	0·094	46·47	0·093
	15·04	49·07	0·009	45·65	0·008
20%ige Aceton-Wasserlösungsmittel.					
$LiNO_3$ . . .	5·12	40·68	0·057	37·69	0·063
	9·87	40·33	— 0·006	37·30	— 0·007
	15·18	39·94	— 0·030	36·92	— 0·030
$NaNO_3$ . . .	5·17	39·66	— 0·141	36·66	— 0·137
	9·98	38·96	— 0·143	35·93	— 0·144
	14·84	38·28	— 0·142	35·28	— 0·141
KNO_3	5·04	39·87	— 0·103	36·88	— 0·097
	10·06	39·38	— 0·100	36·35	— 0·101
	14·85	38·87	— 0·102	35·83	— 0·104
$Ca(NO_3)_2$ . .	5·03	41·43	0·207	38·44	0·213
	9·94	40·94	0·055	37·92	0·055
	15·04	40·41	0·013	37·41	0·027
$Sr(NO_3)_2$ . .	5·21	41·77	0·265	38·74	0·263
	10·12	41·12	0·072	38·13	0·075
	14·76	40·44	0·034	37·40	0·030
30%ige Aceton-Wasserlösungsmittel.					
$LiNO_3$ . . .	5·18	36·85	0·040	33·80	0·046
	9·92	36·60	— 0·004	33·55	— 0·001
	14·82	36·32	— 0·022	33·28	— 0·019
$NaNO_3$ . . .	5·07	36·12	— 0·102	33·06	— 0·100
	9·96	35·66	— 0·098	32·55	— 0·101
	14·85	35·18	— 0·098	32·09	— 0·100
KNO_3	5·09	36·25	— 0·077	33·20	— 0·071
	9·92	35·87	— 0·077	32·82	— 0·075

Fortsetzung.

	Prozentgehalt	Oberflächenspannung bei 20° in Dyn/cm	Veränderung pro 1 g Salz	Oberflächenspannung bei 40° in Dyn/cm	Veränderung pro 1 g Salz
$Ca(NO_3)_2$ . .	5·06	37·29	0·128	34·22	0·130
	9·91	36·77	0·013	33·73	0·017
	14·98	36·29	— 0·032	33·04	— 0·035
$Sr(NO_3)_2$ . .	5·14	37·38	0·144	34·34	0·150
	10·06	36·94	0·030	33·90	0·034
	14·94	36·47	— 0·011	33·40	— 0·011

so dass durch das mitgeführte Wasser das ursprüngliche Verhältnis beider Stoffe geändert wurde. Unsere Messungen lieferten folgende Oberflächenspannungswerte:

							20°	40°
5·27%	$Mg(NO_3)_2$	im	Lösungsmittel	von	9·80%	Aceton	49·78 Dyn/cm	46·34 Dyn/cm
9·04%	"	"	"	"	9·62%	"	49·24 "	45·82 "
14·39%	"	"	"	"	9·38%	"	48·61 "	45·23 "
4·78%	"	"	"	"	19·59%	"	41·21 "	38·24 "
9·79%	"	"	"	"	19·30%	"	40·78 "	37·82 "
14·22%	"	"	"	"	18·93%	"	40·35 "	37·31 "
4·77%	"	"	"	"	29·58%	"	37·04 "	33·97 "
9·62%	"	"	"	"	29·09%	"	36·66 "	33·52 "
14·52%	"	"	"	"	28·57%	"	36·18 "	33·08 "

Auch bei den Nitraten haben wir die Zweiteilung der Salze nach ihrer Beeinflussung der Oberflächenspannung der Aceton-Wassergemische, wobei im einzelnen das im Anschluss an die Chloride Gesagte zu wiederholen wäre. Bei den Nitraten sind im allgemeinen die Wirkungen geringer als bei den Chloriden.

Eine Erklärung für das verschiedene Verhalten der Salze mit den Kationen *Na*, *K* und *Ba* einerseits und der übrigen mit den Kationen *Li*, *Sr*, *Ca* und *Mg* anderseits kann man auf Grund der folgenden Überlegung versuchen. Von Natrium- und Kaliumchlorid ist experimentell festgestellt worden, dass sie in Aceton nicht löslich sind[1]), und da weiterhin Bariumchlorid in abs. Alkohol unlöslich ist[2]), können wir das gleiche wohl auch für das Aceton annehmen; ebenso dürfte es berechtigt sein, die gleiche praktische Unlöslichkeit für die drei Nitrate vorauszusetzen. Die Salze dieser drei Kationen nehmen also bei ihrer Auflösung in den Aceton-Wassergemischen nur das Wasser

[1]) W. Herz und M. Knoch, Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 268 (1905).
[2]) Roland, Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, 412 (1897).

in Anspruch, dessen Menge dadurch gewissermassen vermindert erscheint, was auf eine Erhöhung der Acetonkonzentration herauskommt. Da Aceton ein kapillaraktiver Stoff ist, der die Oberflächenspannung des Wassers verkleinert, so muss die erwähnte Konzentrationsvermehrung des Acetons ein stärkeres Sinken der Oberflächenspannung zur Folge haben.

Die anderen Salze rufen dagegen zuerst eine Erhöhung der Oberflächenspannung des Lösungsmittelgemisches hervor, wirken also dem Einfluss des Acetons entgegen. Bei diesen Salzen können wir nach Analogie darauf schliessen, dass sie in Aceton löslich sein bzw. Anlagerungsverbindungen mit ihm bilden werden. So fanden z. B. Menschutkin[1]) ein $MgBr_2$-Acetonat und Hlasiwetz[2]) ein $CaCl_2$-Acetonat; $LiCl$ ist in Aceton löslich[3]) und bildet Methylalkoholverbindungen[4]); $SrCl_2$ ist in abs. Alkohol löslich[5]). Nehmen wir danach also eine Vereinigungstendenz dieser Salze mit Aceton als gegeben an, so vermindern sie deshalb den Acetongehalt des Aceton-Wassergemisches, und aus diesem Grunde steigt die Oberflächenspannung. Bei höheren Salzkonzentrationen wird dann in steigendem Masse natürlich auch das Wasser beansprucht und damit tritt die erniedrigende Wirkung des Acetons wieder in die Erscheinung.

5. Die Oberflächenspannungen von Lösungen von Jod, Phenanthren und Naphthalin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln.

Die Lösungsmittel und die gelösten Stoffe wurden als reinste Präparate von Kahlbaum bezogen. Die Lösungsmittel wurden nach geeigneter Trocknung vor dem Gebrauch destilliert. Das Jod haben wir nochmals sublimiert. Die Lösungen wurden durch Abwägen hergestellt.

Während wir — wie anfangs angegeben — bei der Messung des Höhenunterschiedes allgemein den unteren Meniskus beobachteten, wurde bei den gefärbten Jodlösungen der Stand des oberen Meniskus abgelesen.

In der folgenden Tabelle sind zuerst immer die Oberflächenspannungen der reinen Lösungsmittel und dann der Lösungen angeführt. Unter Δ steht der Unterschied der Oberflächenspannung der Lösung gegenüber dem Lösungsmittel, wobei ein Minuszeichen eine Erniedrigung bedeutet.

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 32 (1907).
2) Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chemie **1859**, S. 394.
3) Ber. d. D. Chem. Ges. **27**, 2285 (1894).
4) Simon, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 374 (1879).
5) de Bruyn, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **11**, 156 (1892).

	Proz.	Oberflächenspannung bei 20° in Dyn/cm	Δ	Oberflächenspannung bei 40° in Dyn/cm	Δ	Oberflächenspannung bei 60° in Dyn/cm	Δ
Benzol	—	28·28	—	25·12	—	22·73	—
Jodlösungen	1·98	28·10	—0.18	24·95	—0·17	22·57	—0·16
	4·03	27·89	—0·39	24·73	—0·39	22·39	—0·34
Phenanthrenlösungen	1·97	30·12	1·84	26·85	1·73	24·58	1·85
	4·05	29·60	1·32	26·34	1·22	24·00	1·27
	8·04	28·96	0·68	25·90	0·78	23·47	0·74
Naphthalinlösungen	2·02	30·77	2·49	27·61	2·49	25·20	2·47
	4·06	29·56	1·24	26·33	1·21	23·90	1·17
	7·97	28·94	0·66	25·69	0·57	23·36	0·63
Lösungen aus gleichen Teilen Phenanthren und Naphthalin	2·01	30·51	2·23	27·20	2·08	24·83	2·10
	4·03	29·49	1·21	26·31	1·19	23·97	1·24
	8·02	28·91	0·63	25·82	0·70	23·40	0·67
Toluol	—	28·13	—	25·16	—	22·62	—
Jodlösungen	1·98	27·94	—0·19	24·98	—0·18	22·45	—0·17
	4·02	27·69	—0·34	24·79	—0·37	22·23	—0·39
Phenanthrenlösungen	2·01	28·94	0·81	26·05	0·89	23·50	0·88
	4·00	28·55	0·42	25·57	0·41	23·09	0·47
	8·04	29·68	1·55	26·76	1·60	24·19	1·57
Naphthalinlösungen	1·96	28·82	0·69	25·81	0·65	23·26	0·64
	4·06	28·46	0·33	25·52	0·36	22·99	0·37
	7·99	29·23	1·10	26·33	1·17	23·68	1·06
Lösungen aus gleichen Teilen Phenanthren und Naphthalin	2·02	28·86	0·73	25·92	0·76	23·39	0·77
	4·00	28·53	0·40	25·53	0·37	23·04	0·42
	8·04	29·44	1·31	26·55	1·39	23·96	1·34
Tetrachlorkohlenstoff	—	24·07	—	19·89	—	18·16	—
Jodlösungen	1·00	23·90	—0·27	19·67	—0·22	17·90	—0·26
Phenanthrenlösungen	1·97	28·06	3·99	23·81	3·92	22·19	4·03
	3·08	28·21	4·14	24·07	4·18	22·37	4·21
	7·97	28·84	4·77	24·54	4·65	22·79	4·61
Naphthalinlösungen	2·01	28·76	4·69	24·50	4·61	22·72	4·54
	3·98	29·25	5·18	25·17	5·28	23·36	5·20
	8·05	30·54	6·47	26·26	6·39	24·54	6·38
Lösungen aus gleichen Teilen Phenanthren und Naphthalin	1·99	28·41	4·34	24·14	4·25	22·49	4·33
	4·03	28·63	4·56	24·54	4·65	22·84	4·68
	8·06	29·67	5·60	25·40	5·51	23·59	5·43
Aceton	—	23·29	—	19·90	—		
Jodlösungen	1·98	22·62	—0·67	19·27	—0·63		
	4·01	22·09	—1·20	18·63	—1·27		

Fortsetzung.

	Prozent	Oberflächen-spannung bei 20° in Dyn/cm	Δ	Oberflächen-spannung bei 40° in Dyn/cm	Δ
Phenanthrenlösungen	2·03	24·67	1·38	21·23	1·33
	4·03	25·10	1·81	21·81	1·91
	8·01	25·65	2·36	22·28	2·38
Naphthalinlösungen .	1·96	24·43	1·14	21·06	1·16
	4·02	24·66	1·37	21·30	1·40
	7·98	24·97	1·68	21·69	1·79
Lösungen aus gleichen Teilen Phenanthren und Naphthalin	2·02	24·53	1·24	21·16	1·26
	4·03	24·90	1·61	21·64	1·74
	8·01	25·38	2·09	21·98	2·08
Schwefelkohlenstoff	—	29·92	—	27·91	—
Jodlösungen	2·01	29·44	—0·48	27·41	—0·50
	4·03	29·29	—0·63	27·26	—0·65
Phenanthrenlösungen	2·03	33·43	3·51	31·44	3·53
	4·01	33·66	3·74	31·73	3·82
	8·00	33·80	3·88	31·71	3·80
Naphthalinlösungen .	2·02	33·38	3·46	31·36	3·45
	4·01	33·53	3·61	31·44	3·53
	8·00	33·78	3·86	31·72	3·81
Lösungen aus gleichen Teilen Phenanthren und Naphthalin	2·01	33·39	3·47	31·41	3·50
	4·03	33·60	3·68	31·56	3·65
	7·98	33·77	3·85	31·69	3·78

Bei allen Jodlösungen finden wir in der Rubrik unter Δ negative Vorzeichen, d. h. hier wird durch den aufgelösten Stoff die Oberflächenspannung stets erniedrigt. Am stärksten macht sich diese Tendenz beim Aceton bemerkbar, dann folgen die Lösungen in Schwefelkohlenstoff, in Tetrachlorkohlenstoff und schliesslich in Benzol und Toluol, wo die Beeinflussung nahezu gleich erscheint. Bei den Lösungen in Benzol, Toluol und Aceton nimmt die Erniedrigung ungefähr proportional dem Prozentgehalt zu; in Schwefelkohlenstoff ist die Zunahme geringer; mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel ist wegen der geringen Löslichkeit nur eine Versuchsreihe ausgeführt worden. Der Einfluss der Temperatur auf die Erniedrigung ist unbedeutend.

Phenanthren und Naphthalin steigern dagegen stets die Oberflächenspannung des Lösungsmittels, doch ist die Art der Erhöhung sehr verschieden. Bei den Benzollösungen tritt zuerst eine grössere Erhöhung auf, die bei weiterem Zusatz des gelösten Stoffes wieder zurückgeht. Bei den Toluollösungen zeigt sich nach einem Anwachsen,

das aber nicht so gross ist wie bei den Benzollösungen, ein Sinken mit steigender Konzentration und sodann wieder eine starke Vermehrung der Oberflächenspannung; dieses Verhalten ist so auffällig, dass wir den Versuch mehrfach wiederholten, aber stets mit dem gleichen Erfolge. In den anderen Lösungsmitteln wirken Phenanthren und Naphthalin mit grösseren Konzentrationen dauernd erhöhend auf die Oberflächenspannung; der erste Zusatz vermehrt die Oberflächenspannung gewöhnlich am stärksten, und die weiteren Konzentrationsvergrösserungen wirken weniger stark. Am grössten ist der Einfluss von Naphthalin auf die Oberflächenspannung von Tetrachlorkohlenstoff; dann kommen Phenanthren auf Tetrachlorkohlenstoff, Phenanthren und Naphthalin auf Schwefelkohlenstoff, Phenanthren auf Aceton und zuletzt Naphthalin auf Aceton. Die Wirkung von Phenanthren und Naphthalin auf Schwefelkohlenstoff ist annähernd gleich.

Die Wirkung eines gelösten Stoffes auf verschiedene Lösungsmittel und verschiedener Stoffe auf das gleiche Lösungsmittel sind also in weitgehendem Masse spezifisch.

Löst man gleiche Mengen von Naphthalin und Phenanthren zusammen im selben Lösungsmittel, so ist die gemeinsame Wirkung auf die Oberflächenspannung im grossen ganzen so, dass die Werte zwischen denen liegen, welche die einzelnen Komponenten ergeben würden.

Bei der Ausführung der Versuche konnten wir Apparate benutzen, welche die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft uns in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hatte.

Breslau, Physikalisch-chemische Abteilung des chemischen Instituts der Universität.

17. November 1927.

Über die Verbrennungswärme von einigen sekundären und tertiären Amiden.

Von

Adolf Parts.

(Eingegangen am 3. 11. 27.)

Anlässlich einer Untersuchung über die Synthese der einfacheren sekundären und tertiären Amide schien es von Interesse, die Verbrennungswärme von einigen Di- und Triamiden zu bestimmen. Als solche mit einer noch nicht bestimmten Verbrennungswärme wurde gewählt; Diacetamid, Dipropionamid, Acetylbenzamid, Dibenzamid und Tribenzamid.

Diacetamid wurde nach Hentschel[1]) dargestellt. Das reine Produkt von Hentschel wurde viermal aus absolutem Äther umkristallisiert — das erste Mal mit der Blutkohle. Der Schmelzpunkt veränderte sich nach der ersten Kristallisation nicht mehr und das Produkt zeigte den theoretischen *N*-Gehalt.

Über die Darstellung von Dipropionamid gibt es in der Literatur nur die Angaben von Otto und Tröger[2]). Die Ausbeuten an Dipropionamid lassen aber viel zu wünschen übrig. Diese Verbindung wurde deshalb aus Propionamidnatrium und Propionylchlorid in Benzollösung gewonnen. Die von *NaCl* filtrierte heisse Lösung scheidet beim Abkühlen Dipropionamid aus. Die Verbindung wurde dreimal aus heissem Wasser umkristallisiert. Schmelzpunkt nach der ersten Kristallisation konstant. Das Produkt zeigt den theoretischen *N*-Gehalt.

Acetylbenzamid, Dibenzamid und Tribenzamid wurden nach Titherley[3]) dargestellt. Acetylbenzamid aus Benzamid und Acetylchlorid, Dibenzamid aus Benzamid und Benzoylchlorid in Pyridinlösung und Tribenzamid aus Dibenzamid und Benzoylchlorid in Pyridinlösung.

---

[1]) Ber. **23**, 2394 (1890).

[2]) Ber. **22**, 1455 (1889); **23**, 760 (1889).

[3]) Journ. Chem. Soc. **85**, 1684 (1904); **101**, 1876 (1912).

Das aus 15%igem Alkohol umkristallisierte Acetylbenzamid war noch gelblich gefärbt. Das Umkristallisieren geschah aus demselben Lösungsmittel einmal mit Blutkohle und viermal ohne Kohle.

Das aus Ätherlösung nach Titherley gewonnene Dibenzamid wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Die nachdem in $NaOH$-Lösung gelöste und rasch in wässrige Salzsäure filtrierte Verbindung wurde noch dreimal durch Ausfällen aus Alkohol gereinigt. Die viermalige Fällung des aus wässriger Lösung nach Titherley gewonnenem Dibenzamid aus Alkohol mit Wasser ergab einen zu Versuchen geeigneten Produkt. Beide Verbindungen (auch Acetylbenzamid) zeigten nach der ersten Fällung einen konstanten Schmelzpunkt und den theoretischen N-Gehalt. Innerhalb der Fehlergrenzen auch gleiche Verbrennungswärme.

Die rosaroten Tribenzamidkristalle wurden viermal aus Alkohol umkristallisiert. Nach der ersten Kristallisation (mit Kohle) waren sie blendend weiss. Die Verbindung zersetzt sich beim Schmelzpunkte und zeigt den theoretischen N-Gehalt.

Für die Bestimmung der Verbrennungswärme wurden alle genannten Verbindungen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Als kalorimetrische Bombe wurde eine Bombe mit Emailauskleidung benutzt. Die Verbrennung der Substanz geschah in einem Quarzschälchen, wodurch die Verbrennung sehr oft (allerdings nur Bruchteile von einem Milligramm) Russ lieferte. Alle die nötigen Korrekturen wurden nach Roth[1]) und Ostwald-Luther[2]) berücksichtigt.

Die Verbrennung geschah in 25 Atm. Sauerstoff. Es wurde der Wasserwert (2000 g H_2O) mit „Benzoesäure nach Prof. Verkade" bestimmt. Die mittlere Temperatur des Wassers im Kalorimeter schwankte zwischen 19.5° und 20.5°. Als Thermometer wurde ein in $^1/_{100}$ Grad geteiltes, durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt geprüftes verwendet.

Wasserwert des Kalorimeters.

Gewogen Benzoesäure.	Wasserwert gefunden.
0.7133	2388.7
0.7120	2390.0
0.6825	2389.8
0.7288	2389.1

[1]) Lieb. Ann. **378**, 249 (1910); **407**, 112 (1915).
[2]) Physiko-chem. Messungen, **4**. Aufl.

Verbrennungswärme.

Gewogen	Gefunden pro Gramm in cal	Gefunden pro Mol in Cal.	Mittel
	Diacetamid		
0·8225	4933·8	518·4	
0·8333	4941·1	519·2	518·9
0·9081	4940·2	519·1	
	Dipropionamid		
0·7687	6271·6	809·7	
0·7395	6263·6	808·6	809·2
0·7399	6267·9	809·2	
	Acetylbenzamid		
0·7006	6535·3	1065·8	
0·7020	6527·6	1064·5	1065·1
0·7008	6531·2	1065·1	
	Dibenzamid		
0·6390	7261·5	1634·6	
0·6122	7265·0	1635·4	1634·8
0·7373	7260·2	1634·3	
	Tribenzamid		
0·5727	7351·7	2427·1	
0·5297	7342·5	2424·1	2425·5
0·5112	7346·2	2425·3	

Überblickt man die gefundenen Verbrennungswärmen, so sieht man, dass die maximalen Unterschiede in der Bestimmung bei ein und derselben Substanz 0·15% nicht übersteigen.

Der Vergleich der gefundenen Verbrennungswärmen mit denen nach Roth (loc. cit.) berechneten, zeigt grosse Übereinstimmung.

Amid	Berechnet	Gefunden	Unterschied in Prozent
Diacetamid . . .	495·9	518·9	+ 4·34
Dipropionamid .	809·1	809·2	+ 0·01
Acetylbenzamid	1070·1	1065·1	— 0·47
Dibenzamid . . .	1644·3	1634·8	— 0·58
Tribenzamid . .	2427·3	2425·5	— 0·07

Der Unterschied ist am grössten bei Diacetamid, wie auch Roth das Versagen seiner Formel bei Verbindungen, die viel Sauerstoff enthalten, am ehesten erwartet.

Wenn man die Bildungswärmen von Diamiden und Triamid aus je zwei entsprechenden Amidmolekülen[1]) betrachtet, so sieht man: (die Bildungswärme von Ammoniak ist nicht mitgerechnet)

$$2\,CH_3CONH_2 \rightarrow (CH_3CO)_2NH + NH_3 \qquad + 46{\cdot}7 \text{ Cal.}$$

$$2\,C_2H_5CONH_2 \rightarrow (C_2H_5CO)_2NH + NH_3 \qquad + 70{\cdot}6 \text{ „}$$

$$CH_3CONH_2 + C_6H_5CONH_2 \rightarrow CH_3CO\,.\,C_6H_5CONH + NH + 65{\cdot}7 \text{ „}$$

$$2\,C_6H_5CONH_2 \rightarrow (C_6H_5CO)_2NH + NH_3 \qquad + 61{\cdot}2 \text{ „}$$

$$C_6H_5CONH_2 + (C_6H_5CO)_2NH \rightarrow (C_6H_5CO)_3N + NH_3 \qquad + 57{\cdot}3 \text{ „}$$

Besonders augenfällig ist der grosse Unterschied in der Bildungswärme zwischen Diacetamid und Dipropionamid im Vergleich mit Acetamid und Propionamid.

Zusammenfassung.

Die Verbrennungswärme von Diacetamid, Dipropionamid, Acetylbenzamid, Dibenzamid und Tribenzamid wurde bestimmt. Die gefundenen Verbrennungswärmen sind in guter Übereinstimmung mit den nach Roth berechneten.

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl.

Tartu (Dorpat), Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Brechungsexponenten einiger geschmolzener Salze.

Von

Otto Heinrich Wagner.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Freiburg i/Br.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 11. 27.)

Einleitung.

Die Brechungsexponenten geschmolzener Salze sind zuerst von A. Heck[1]) gemessen worden, der die Nitrate und Hydroxyde von Kalium und Natrium untersuchte. Heck stellte ein Prisma aus der Salzschmelze her, indem er in einem flachen Tiegel die Substanz schmolz. Auf dem Boden des Tiegels war ein Spiegel befestigt und gegen die Horizontale geneigt, so dass die Spiegelfläche und die freie Oberfläche der Schmelze ein Prisma begrenzten, dessen brechender Winkel mit dem Neigungswinkel des Spiegels gegen die Horizontale übereinstimmte. Dieses Prisma diente zur Messung der Brechungsexponenten nach der Methode der Autokollimation, indem man die Selbstspiegelung eines Lichtstrahles an dem Spiegel benutzte, sowohl ohne Anwesenheit der Schmelze, als auch wenn diese den Spiegel überdeckte. Gemessen wurden die Winkel zwischen den Vertikalen und der Richtung eines jeden der reflektierten Strahlen.

Heck bediente sich einer Silberschale von 5 cm Durchmesser, auf deren ebenem Boden ein Spiegel aus Edelmetall mit Vorreibern befestigt war. Diese Schale stand auf dem Boden eines zylinderförmigen vertikalstehenden elektrischen Ofens, der oben durch eine Überfangschraube verschlossen war. Durch ein Einblickfenster im Deckel wurden die optischen Beobachtungen vorgenommen. Der Ofen war an dem aufgeschraubten Deckel in einem eisernen Gestell so aufgehängt, dass ihm und somit auch dem im Tiegel befindlichen Spiegel mittels einer Schraube beliebige Neigungen gegen die Horizontale erteilt werden konnten.

---

[1]) Diss. Freiburg i/Br. 1922; G. Meyer und A. Heck, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 316 (1922); G. Meyer, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 21 (1922).

Diese dem Prismenwinkel gleiche Neigung wurde vor Einbringen der Schmelze gemessen und erfuhr nach Ausweis von Vorversuchen durch die Erwärmung des Ofens keine Änderung. Die Bestimmung des Brechungsexponenten erforderte die Kombination dieses vor Schmelzung des Salzes beobachteten Prismenwinkels mit den bei Anwesenheit der Schmelze bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Winkelmessungen. Sobald die Schmelze sich über dem Spiegel befand, fehlte die Möglichkeit, die Unveränderlichkeit der Lage des Spiegels, mithin des Prismenwinkels, fortdauernd zu prüfen. Ferner machte sich störend bemerkbar, dass die Politur der Spiegel in den Schmelzen stark litt, so dass Temperaturen über 450° nicht erreicht wurden und in einigen Fällen nur kurze Zeit für die Beobachtung zur Verfügung stand. Eine kritische Betrachtung der Temperaturkoeffizienten in den von Heck berechneten linearen Gleichungen, welche die Brechungsexponenten als Funktion der Temperatur darstellen, liess solche Fehlerquellen nicht ausgeschlossen erscheinen.

Es ist der Zweck der vorliegenden Untersuchung, das von Heck angegebene Verfahren so auszubilden, dass die Lage der spiegelnden Fläche und damit die Grösse des Prismenwinkels auch während Anwesenheit der Schmelze im Tiegel jederzeit festgestellt werden kann, dass ferner wesentlich höhere Temperaturen erreicht werden und die Untersuchung auf eine grössere Zahl von Salzen ausgedehnt wird.

Beschreibung der Messeinrichtung.

Den genannten Anforderungen genügt ein Tiegel[1]) (Fig. 1) aus durchsichtigem Quarzglas, der in der folgenden Weise hergestellt ist. Eine planparallel geschliffene und polierte Platte aus schlierenfreiem Quarzglas von 2 bis 3 mm Dicke und 5 cm Durchmesser dient als Boden des Tiegels. Ein Rohr gleichen Durchmessers und 25 mm Höhe wird am unteren Rand mit der Quarzplatte am ganzen Umfang so verschmolzen, dass die Verbindungsstelle innen und aussen fugenlos verbunden ist. Dies ist notwendig, da die in die vorhandenen Fugen eindringende Schmelze im Moment des Erstarrens eine den Tiegel zerstörende Sprengwirkung ausübt. Durch das Verschmelzen werden zwar die Randteile der Bodenplatte deformiert, es bleibt jedoch eine Fläche von 2 cm Durchmesser in der Mitte der Platte, deren Grösse für die optische Untersuchung ausreicht, unverändert; der Schliff der Platte

[1]) Die Quarztiegel wurden durch die Firma W. C. Heräus, Hanau, geliefert, den Schliff der Bodenplatte und das Aufpolieren der Innen- und Aussenseite besorgten die Firma Dr. Steeg und Reuter, Bad Homburg v. d. H.

war so vollkommen, dass innerhalb der Beobachtungsgrenzen von etwa 5″ keinerlei Keilförmigkeit erkennbar war. Auf die äussere Fläche der Bodenplatte wird ein Platinüberzug eingebrannt, welcher gegen die Innenseite des Tiegels als Spiegel wirkt.

Auf den oberen Rand des Tiegels wird mittels dreier Quarzfüsschen eine halbkreisförmige plangeschliffene Quarzplatte in der in Fig. 1 gezeichnen Lage festgeschmolzen. Die Stellung parallel dem Boden wird erreicht dadurch, dass man den Tiegel auf dem S. 413 beschriebenen Träger *G* des Ofens befestigt, unter Benutzung der später erläuterten Winkelmesseinrichtung die an einem Stativ befestigte halbkreisförmige Platte in die gewünschte Lage bringt und schliesslich die an der Halbkreisplatte befindlichen Füsschen mit dem Tiegelrande verschmilzt. Es gelingt so, die Neigung beider Platten gegeneinander kleiner als 10″ zu machen.

Fig. 1.

Zum Schluss wird die Oberseite des Halbkreises in der gleichen Weise wie der Bodenspiegel platiniert. Der Tiegel ist dann für die Messungen gebrauchsfertig, für seine Haltbarkeit sind lediglich die chemischen Eigenschaften des Quarzglases gegenüber der Einwirkung der Schmelzen massgebend, da die reflektierenden Metallschichten durch die beschriebene Anordnung dem Einfluss der letzteren entzogen sind. Auf die Unveränderlichkeit der optischen Eigenschaften des als Spiegelbelag dienenden Platins bis zu Temperaturen von 800°, hat schon Königsberger[1]) aufmerksam gemacht. Zahlreiche Versuche haben ergeben, dass Halbkreis und Bodenspiegel bei späterem Erhitzen bis zu Temperaturen von 850° ihre gegenseitige Lage nicht ändern.

Die für die Untersuchung benötigte Messeinrichtung ist im wesentlichen die gleiche, wie sie schon Heck benutzt hat. Die erforderlichen Veränderungen lassen es jedoch geraten erscheinen, die Gesamtbeschreibung nochmals in kurzen Zügen zu wiederholen.

Als elektrischer Ofen (Fig. 2) dient ein zylinderförmiges Eisenrohr *E* von 7 cm Durchmesser und 7 cm Höhe, das mit einem Boden versehen ist und mit einer Überfangschraube *u* verschlossen wird. Seitenfläche und Boden des Zylinders sind mit Nichromdraht bewickelt und mit Asbest verkleidet. In die gleichermassen verkleidete Über-

[1]) Ann. d. Physik (4) **4**, 810 (1901).

fangschraube ist von innen ein kleinerer eiserner Zylinder *z* von 6 cm Durchmesser und 6 cm Höhe eingelassen, dessen aufschraubbarer Boden *s* den Tiegel ohne weitere Befestigung auf drei Spitzen trägt. Die Überfangschraube besitzt in der Mitte eine als Einblickfenster dienende Durchbohrung von 3 cm Durchmesser, welche durch eine planparallele geschliffene Platte *d* aus durchsichtigem Quarzglas verschlossen ist. Neben diesem Fenster befindet sich eine konisch ausgedrehte Bohrung, in welche ein um ein Quarzrohr von 8 mm Durchmesser gelegtes Messingfutter passt. Das Quarzrohr dient zur Aufnahme eines von der Reichsanstalt geeichten *Pt-Pt, Rh*-Thermoelementes und ist am unteren Ende zu einem dünnwandigen engen Röhrchen ausgezogen und abgeschmolzen, in das die Lötstelle des Thermoelementes hineinragt. Die Überfangschraube ist seitlich mit drei eisernen Lappen versehen, die mit entsprechenden Ausbohrungen auf drei 12 cm langen Säulen O (Fig. 3) ruhen, welche in den Ecken eines dreieckigen Tisches *G* befestigt sind. Letzterer steht in dem Schnittpunkt eines T-förmigen Rahmens *B*, welcher mit drei Fussschrauben auf den Steinen II, III und IV in aufgekitteten Tellern ruht.

Fig. 2.

Für die Ausführung der Winkelmessungen wird ein Kollimator benutzt, der durch eine Einrichtung der folgenden Form (Fig. 3) getragen wird. Der kurze Arm eines T-förmigen Rahmens *A* liegt auf den Steinen II und III mit Fussschrauben so auf, dass die Verbindungslinie seiner Unterstützungspunkte *ss* parallel liegt zu dem kurzen Arm des T-förmigen Ofengestelles, der dem Längsschnitt des *T* entsprechende Arm ist am Ende mit einer Messschraube *M* mit hundertteiligem Kopf versehen, deren Spitze auf Stein I auf einer aufgekitteten Glasplatte ruht. Der Winkelwert einer Umdrehung der Messschraube beträgt 5·81′. In der Verlängerung der Enden *m* und *n* des Querstückes sind Gegengewichte so angebracht, dass der Rahmen *A* nur mit einem geringen Teil seines Gewichtes auf der Messschraube *M* aufliegt. Am Schnittpunkt *P* beider Arme des Trägers *A* ist nach oben gerichtet ein Stahlstab *F* von 22 mm Durch-

messer befestigt. Der 15 cm lange Stahlstab ist längs durchbohrt und besitzt oben eine konische Erweiterung, in die ein Messingkonus eingeschliffen ist. Am unteren Ende des Konus ist ein Haken befestigt, an dem eine in der Längsbohrung der Achse *F* befindliche Feder angreift, welche, am unteren Ende des Stahlstabes *F* befestigt, den Konus in seinen Mantel hineinzieht. Auf dem Konus ist mittels einer Rohrschelle der oben erwähnte Kollimator *K* befestigt. Der Kollimator ist ein auf unendlich eingestelltes Fernrohr, in dessen Brennebene sich ein Spalt befindet, welcher zur Hälfte mit einem totalreflektierenden

Fig. 3.

Messung benötigte Licht auf die Kathedenfläche des Prismas *p* gelangt. Das Objektiv des Kollimators liegt vermöge der Anordnung der beiden T-förmigen Gestelle über dem Einblickfenster des Ofens. Vor dem Objektiv ist ein totalreflektierendes Prisma *k* so angebracht, dass der aus Prisma *p* bedeckt ist. In der Spaltebene ist ein aus zwei Horizontal- und zwei Vertikalfäden bestehendes Fadenkreuz so angebracht, dass der eine Vertikalfaden auf dem vom Prisma bedeckten Teil des Spaltes, der andere auf seiner offenen Seite liegt. Das von Heck benutzte Okular wurde durch ein anderes von stärkerer Vergrösserung ersetzt. Seine Messingfassung hat eine seitliche Öffnung, durch die das für die

dem Spalt kommende Strahl nach unten in das Einblickfenster des Ofens reflektiert wird.

Die den gesamten Apparat tragenden Steine I bis IV sind auf einem massiven Steintisch aufgegipst, der auf dem Betonboden des Kellergeschosses aufgemauert ist.

Justierung.

Durch ein passendes Justierverfahren[1]) wird mit Hilfe der Vertikalfäden des Fadenkreuzes erreicht, dass die durch Drehung der Messschraube M bewirkte Lageänderung der optischen Achse des Kollimators und des nach unten reflektierten Lichtstrahles in einer Vertikalebene erfolgt, und dass zweitens die Drehung der Schraube N die Normale auf dem spiegelnden Tiegelboden in derselben Vertikalebene führt. Die Einstellung des Kollimators in der beschriebenen Lage ist an Konus und Stahlstab durch übereinanderliegende Striche gekennzeichnet. Wir bezeichnen diese Lage mit der Stellung 1. Der Tiegel ist so aufgestellt, dass der Durchmesser des aufgeschmolzenen Halbkreises nahezu in der gleichen Vertikalebene liegt.

Mit dem justierten Apparat wird zunächst die Lage des Halbkreisspiegels gegen den Tiegelboden untersucht. Zu dem Zwecke bringt man durch Bewegung der Messschraube M Selbstspiegelung des Spaltes an dem Bodenspiegel hervor. Um auch an dem Halbkreis Autokollimation zu erhalten, bedarf es ausser der Bewegung der Messschraube einer seitlichen Drehung des Kollimators um die Konusachse um etwa 8° in eine Stellung 2, welche ebenfalls durch Striche markiert ist. Die Differenz der Einstellungen der Messschraube in beiden Fällen ist für alle vorkommenden Neigungen des Tiegelbodens gegen die Horizontale, welche einen Winkel von 2° nicht übersteigen, dieselbe. Man kann deshalb immer aus der Einstellung auf den Halbkreis in Stellung 2 des Kollimators die Einstellung der Messschraube bestimmen, welche Selbstspiegelung am Tiegelboden in der Stellung 1 herbeiführt.

Wärmeschutz.

Die Heizung des Ofens auf hohe Temperaturen wirkt auf die Messapparatur in zweierlei Hinsicht störend ein. Einmal leidet durch ungleichmässige Erwärmung der Metallteile die Justierung der Winkelmesseinrichtung, dann bewirkt die über dem Ofen aufsteigende heisse Luft ein Flimmern des durch das Fernrohr beobachteten Spiegelbildes des Spaltes und erschwert die Einstellung.

---

[1]) Diss. Heck 1922. Freiburg i/Br.

Die erste Ursache führt zu der Notwendigkeit, den Teil A der Apparatur vor Erwärmung zu schützen. Zu diesem Zwecke wird zwischen Ofen und dem den Kollimator tragenden Teil A des Apparats als Wärmeschutz ein Wassermantel angeordnet. Dieser, aus Weissblech angefertigt, besteht aus zwei senkrecht aufeinanderstehenden flachen Kästen, welche von Wasser durchflossen werden. Der Mantel ruht ohne Berührung mit dem Apparat mit drei Füssen auf der Steinplatte des Tisches. Sein vertikaler Teil steht zwischen den Querstücken der Träger A und B, während der horizontale Teil Ofen und Ofenträger überdeckt. An den Wassermantel sind seitlich zum Schutz der Fussschrauben des Trägers A Asbestschirme angelehnt. Der Kollimator selbst wird der aus dem Einblickfenster strahlenden Wärme dadurch entzogen, dass man ihn seitlich über den Wassermantel dreht und erst unmittelbar vor der Beobachtung unter Benutzung der an dem Stahlstab F angebrachten Marken in die Lage bringt, welche den Durchblick durch eine Aussparung des Wassermantels in den Ofen gestattet.

Auf diese Weise ist erreicht, dass alle Teile der Messanordnung während der Gesamtdauer eines Versuches Zimmertemperatur behalten, und die Justierung der Gesamtapparatur auch bei monatelanger Benutzung in allen Teilen unverändert bleibt. Veränderungen der Lage des Trägers B durch Wärmewirkung konnten jederzeit mit Hilfe der Fussschraube des Gestelles korrigiert werden.

Das die Beobachtung störende Flimmern des Spaltbildes wird wesentlich vermindert durch Absaugen der durch die Öffnung des Wassermantels aufsteigenden heissen Luft. Dies geschieht mittels eines elektrisch betriebenen Ventilators, dessen Flügelschraube in einem Trichter läuft. Das Rohr des Trichters endet in einem engen Schlitz, der sich zwischen Wassermantel und Ofendeckel befindet. Trichter und Elektromotor sind auf einem Brett montiert, welches mit Federn an der Decke so aufgehängt ist, dass keinerlei Berührung mit dem Apparat stattfindet. Das Trichterrohr pendelt frei vor der Öffnung des Wassermantels. Diese Befestigung verhindert eine störende Erschütterung des Apparates.

Untersuchungsmethode.

Die Messung des Brechungsexponenten geschieht für Licht der folgenden Wellenlängen: 0·671, 0·610, 0·589, 0·579, 0·546 und 0·436 μ.

Als Lichtquelle für die drei erstgenannten Lichtarten dient eine Bogenlampe, deren Kohlen ausgebohrt und mit einer geeigneten Mischung von Lithium und Natriumsulfat gestopft sind. Für die Wellenlängen

0·579 bis 0·436 μ kommt eine Quecksilberbogenlampe zur Verwendung. Die Trennung der Lichtarten wird in der Weise erreicht, dass zwischen dem Auge des Beobachters und dem Fernrohrokular ein an einem Stativ befestigtes geradsichtiges Prismensystem angeordnet ist.

Die Durchführung eines Versuches verläuft in der folgenden Weise: Das zu untersuchende Salz wird in einem Porzellantiegel zum Schmelzen gebracht und nach dem Erstarren in kleinen Stücken unter dem Halbkreisspiegel des im Ofen befindlichen Quarztiegels aufgeschichtet. Durch die exzentrische Öffnung im Ofendeckel wird das Schutzrohr mit dem Thermoelement bis über den Boden des Tiegels eingeführt, ohne diesen selbst zu berühren, so dass nach Schmelzung der Substanz die in dem engen Ansatz befindliche Lötstelle in die Schmelze hineinragt. Das Einblickfenster des Ofens wird darauf mit der Quarzplatte d verschlossen.

Die Anwendung der Methode der Autokollimation erfordert die Messung zweier Winkel φ und $x + \varphi$. Mit φ wird der Prismenwinkel des Flüssigkeitsprismas oder der Winkel zwischen der Vertikalen (= Normale auf der Oberfläche der Schmelze) und der Normalen auf dem Bodenspiegel bezeichnet. Der Winkel x ist gegeben durch die genannte Normale auf dem spiegelnden Boden und durch die Richtung des bei Anwesenheit der Schmelze an der gleichen Fläche in sich reflektierten Strahles. Der Brechungsexponent wird gefunden durch den Ausdruck

$$n = \frac{\sin(x + \varphi)}{\sin \varphi}. \tag{1}$$

Da die bei der Messung vorkommenden Winkel 2° nicht überschreiten, ist es gestattet, Sinus und Bogen zu vertauschen, so dass in dem daraus folgenden Ausdruck:

$$n = \frac{x + \varphi}{\varphi} \tag{1a}$$

die beiden Winkel direkt durch die Anzahl Umdrehungen der Messschraube M ausgedrückt werden können, durch die das Fernrohr geneigt wird.

Um zunächst die Einstellung der Messschraube festzulegen, bei welcher der aus dem Kollimator austretende Strahl vertikal nach unten läuft, wird auf dem Deckel des Ofens ein Quecksilberhorizont gestellt und an dessen Oberfläche Selbstspiegelung hervorgerufen. Der Ofen wird dann nach Entfernen des Hg-Horizontes geneigt und die Neigung der Normale des Bodenspiegels gegen die Vertikale gemessen. Zugleich ermittelt man die Differenz der Einstellungen der Messschraube, wenn

Selbstspiegelung am Boden in Stellung 1 und am Halbkreisspiegel in Stellung 2 stattfindet. Der Ofen wird dann geheizt und nach dem Schmelzen des Salzes bei verschiedenen Temperaturen die Einstellung der Messschraube abgelesen, für welche Selbstspiegelung sowohl an Halbkreis wie auch durch die Schmelze hindurch am Tiegelboden stattfindet. Die Ablesung der zugehörigen Temperatur des Thermoelementes geschieht an der Temperaturskala eines Millivoltmeters von Siemens und Halske auf 1° genau. Die optischen Ablesungen werden nach Erreichung konstanter Temperatur vorgenommen, welche daran erkannt wird, dass die Schwankung in der Ablesung der Temperatur während 5 Minuten 1° nicht übersteigt.

Nach Beendigung des Versuches wird das Einblickfenster des Ofens geöffnet und mittels einer Pipette aus Jenenser Glas die flüssige Schmelze aus dem Tiegel herausgesaugt. Diese Vorsichtsmassregel ist notwendig, um eine Zerstörung des Tiegels durch die grosse Masse der erstarrenden Schmelze zu verhindern. Die nach dem Absaugen zurückbleibenden Reste sind unschädlich. Der heisse Ofen wird darauf sofort aus dem Träger entfernt und die Einstellung auf den Quecksilberhorizont wiederholt, um die Veränderlichkeit der Justierung der Messeinrichtung zu prüfen. Versuche, bei denen die Einstellung des Quecksilberhorizontes vor und nach dem Versuch merkliche Abweichungen ergaben, wurden verworfen.

Das geschilderte Verfahren zur Bestimmung der Brechungsexponenten ist beschränkt auf Salze, deren Schmelze die polierte Quarzoberfläche nicht angreifen. Eine Anzahl Salze wurde auf ihre Eignung dadurch geprüft, dass das Bruchstück einer polierten Quarzplatte der Wirkung der Schmelze bei einer Temperatur von 50° über dem Schmelzpunkt des Salzes 20 Minuten lang ausgesetzt und die Politur nachher unter dem Mikroskop untersucht wurde. Während der Versuchsdauer konnte ein merklicher Angriff nicht festgestellt werden bei sämtlichen Alkalinitraten, bei $AgNO_3$, $TlNO_3$, $KClO_3$, $NaClO_3$, $AgCl$, $AgBr$, $ZnBr_2$, Ag_2SO_4, Tl_2SO_4, $K_2Cr_2O_7$, Tl_2CO_3, dagegen riefen $NaCl$, KCl, $TlCl$, $PbCl_2$, $CdCl_2$, $NaBr$, KBr, $SrBr_2$, SrJ_2, Na_2MoO_4, Na_2WO_4, $NaPO_3$ eine deutliche Korrosionswirkung hervor. Eine engere Auswahl der Salze zu den Messungen erfolgte unter dem Gesichtspunkt, dass diejenigen vermieden wurden, welche durch ihre Zersetzlichkeit oder Sublimierbarkeit den Versuch störten.

Die Berechnung der Brechungsexponenten und ihre Darstellung als eine Funktion der Temperatur soll am Beispiel des Kaliumnitrates für die Wellenlänge 0·579 μ gezeigt werden. Tabelle 1 gibt in den

Kolumnen 1 bis 3 die gemessenen Winkel $x + \varphi$ und φ in Umdrehungen der Messschraube mit den dazu gehörigen Temperaturen. Kolumne 4 enthält die beobachteten Brechungsexponenten n_a.

Die Brechungsexponenten lassen sich in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen durch eine lineare Funktion der Form

$$n_t = A + Bt. \tag{2}$$

Die Werte der Konstanten A und B werden nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Beobachtungen bestimmt, so dass sich aus Tabelle 1 die Beziehung (a) $n_t = 1{\cdot}4542 - 0{\cdot}0000853\ t$ ergibt.

Tabelle 1[1]).

1	2	3	4	5	6
t	$x + \varphi$	φ	n_a	n_t	$n_a - n_t$
341	16·137	11·319	1·4258	1·4251	+ 0·0007
353	16·107	11·319	1·4231	1·4241	— 0·0010
373	16·090	11·319	1·4216	1·4224	— 0·0008
392	16·056	11·319	1·4219	1·4208	+ 0·0011
423	16·036	11·319	1·4169	1·4181	— 0·0012
442	16·024	11·319	1·4158	1·4165	— 0·0007
463	16·021	11·319	1·4156	1·4147	+ 0·0009
483	15·999	11·319	1·4135	1·4130	+ 0·0005
502	15·976	11·319	1·4114	1·4114	— 0·0000
532	15·924	11·309	1·4081	1·4088	— 0·0007

Die Kolumne 5 enthält die aus Gleichung (a) berechneten Werte von n_t, in 6 sind die Differenzen $n_a - n_t$ aufgeführt, aus denen sich ein mittlerer Fehler der einzelnen Beobachtung ergibt von $\varepsilon = \pm 0{\cdot}001$. Die mittleren Fehler von A und B betragen $\varepsilon_1 = \pm 0{\cdot}002$ und $\varepsilon_2 = \pm 0{\cdot}000005$. Ausser der mitgeteilten Reihe a) liegen noch drei weitere unabhängige Beobachtungsreihen b), c) und d) vor, die in den Spalten b bis d der Tabelle 2 enthalten sind.

Die Darstellung der Brechungsexponenten als Funktion der Temperatur in Form der Gleichung (2) geschieht für jede Beobachtungsreihe gesondert nach der Methode der kleinsten Quadrate, so dass insgesamt die vier Beobachtungsreihen vorliegen:

a) $n_t = 1.454 - 0{\cdot}00008\ t$ $\quad \varepsilon = \pm 0{\cdot}001$ $\quad \varepsilon_1 = \pm 0{\cdot}002$ $\quad \varepsilon_2 = \pm 0{\cdot}000005$
b) $n_t = 1{\cdot}464 - 0{\cdot}00011\ t$ $\quad \varepsilon = \pm 0{\cdot}002$ $\quad \varepsilon_1 = \pm 0{\cdot}003$ $\quad \varepsilon_2 = \pm 0{\cdot}000007$
c) $n_t = 1{\cdot}475 - 0{\cdot}00013\ t$ $\quad \varepsilon = \pm 0{\cdot}001$ $\quad \varepsilon_1 = \pm 0{\cdot}004$ $\quad \varepsilon_2 = \pm 0{\cdot}000009$
d) $n_t = 1{\cdot}452 - 0{\cdot}00007\ t$ $\quad \varepsilon = \pm 0{\cdot}002$ $\quad \varepsilon_1 = \pm 0{\cdot}005$ $\quad \varepsilon_2 = \pm 0{\cdot}000013$

[1]) Die Berechnungen wurden hier und im folgenden stets mit einer Dezimale mehr durchgeführt, als der Messgenauigkeit entspricht. Diese Stelle wird jedoch in den weiteren Abschnitten nicht mehr angegeben.

Tabelle 2.

b		c		d	
t	n_b	t	n_c	t	n_d
343	1·4244	337	1·4330	343	1·4317
363	1·4233	347	1·4314	353	1·4294
382	1·4211	360	1·4303	363	1·4266
401	1·4209	375	1·4275	371	1·4260
413	1·4193	388	1·4265	382	1·4253
433	1·4177	401	1·4261	391	1·4247
453	1·4169	412	1·4233	404	1·4224
472	1·4158	422	1·4222	415	1·4219
491	1·4105	433	1·4205	441	1·4229
510	1·4069	450	1·4181	454	1·4222
521	1·4034	461	1·4145	467	1·4218
542	1·4040	475	1·4182		
560	1·4026				
562	1·4030				

Ein endgültiger Temperaturkoeffizient β wird aus den vier verschiedenen in den Gleichungen a) bis d) auftretenden Werten von B in der Weise bestimmt, dass man jedem Wert von B den reziproken Wert $\frac{1}{\varepsilon_2}$ seines mittleren Fehlers als Gewicht zuordnet und den Mittelwert der Grössen B unter Berücksichtigung ihrer Gewichte bestimmt. Mit Hilfe dieses so erhaltenen endgültigen Temperaturkoeffizienten $\beta = -0{\cdot}00097$ werden die aus jeder Messreihe erhaltenen Brechungsexponenten n_a bis n_d auf eine nahe in Mitte des benutzten Intervalles gelegenen Temperatur τ — im vorliegenden Fall 440° — reduziert.

Tabelle 3. Reduktion auf 440°.

	a	b	c	d
	n_τ	n_τ	n_τ	n_τ
	1·416	1·415	1·423	1·422
	1·415	1·416	1·422	1·421
	1·415	1·415	1·422	1·419
	1·417	1·417	1·421	1·420
	1·415	1·417	1·421	1·420
	1·416	1·417	1·422	1·419
	1·418	1·418	1·421	1·419
	1·418	1·419	1·420	1·423
	1·417	1·415	1·420	1·424
	1·417	1·414	1·419	1·424
		1·411	1·416	
		1·414	1·422	
		1·414		
		1·415		
Mittel:	1·416	1·415	1·421	1·421

Tabelle 3 fasst für jede Beobachtungsreihe die auf die Temperatur τ reduzierten Brechungsexponenten n_τ zusammen. Unter jeder Kolumne ist das arithmetische Mittel aus allen auf τ reduzierten Brechungsexponenten jeder Reihe angegeben. Die Vereinigung dieser vier Mittelwerte für die vier Reihen wird erreicht, indem man jedem Mittelwert als Gewicht die aus der dazugehörigen Beobachtungsreihe stammende Grösse $\frac{1}{\varepsilon_1}$ zuschreibt und dann unter Berücksichtigung dieser Gewichte das Mittel nimmt.

Es entsteht auf diese Weise eine Gleichung der Form:

$$n_t = n_\tau + \beta(t - \tau), \qquad (3)$$

im vorliegenden Falle: $n_t = 1{\cdot}418 - 0{\cdot}0001\ (t - 440)$.

Experimentelle Ergebnisse.

Die nach dem vorstehenden Verfahren gewonnenen Daten an Salzen, welche den Quarz nicht angreifen, sind in den folgenden Zusammenstellungen aufgeführt, welche in tabellarischer Anordnung nach der Beschreibung des verwendeten Materials in Spalte 1 die Bezeichnung der zugehörigen Beobachtungsreihe, in 2 die Wellenlängen, auf welche sich die Brechungsexponenten beziehen, in 3 und 4 die Konstanten A und B der Gleichungen $n_t = A + Bt$, in 5, 6 und 7 die mittleren Fehler von n_t und den Konstanten A und B enthalten.

Eine Zusammenstellung der endgültigen Gleichungen

$$n_t = n_\tau + \beta(t - \tau)$$

für alle Salze nach Wellenlängen geordnet, findet sich in Tabelle 14.

Lithiumnitrat.

Untersuchungsmaterial: $LiNO_3$-Präparat Merk reinst nach zweimaligem Umkristallisieren. Das völlig trockene Salz wird unmittelbar vor der Messung geschmolzen, noch heiss in Stücke zerbrochen und in den schon warmen Ofen eingebracht, der, sofort verschlossen, in wenigen Minuten auf 100° erhitzt wird, um die Aufnahme von Wasser aus der Luft zu verhindern.

Es liegen zwei unabhängige Beobachtungsreihen a und b vor.

Dauer der einzelnen Messungsreihe betrug etwa 3 Stunden. Die polierte Quarzfläche des Tiegelbodens zeigte nach dem Versuch einen kaum merklichen Angriff. In der erkalteten Schmelze konnten geringe Mengen NO_2 nachgewiesen werden. Temperaturbereich: 266° bis 412°. Die obere Grenze war bedingt durch Störungen, welche die Entstehung von Gasblasen verursachte. Smp. 263°.

Tabelle 4.

1	2	3	4	5	6	7
Reihe	λ in μ	A	B	ε	ε_1	ε_2
a	0·671	1·469	0·00012	0·002	0·009	0·00003
a	0·610	—	—	—	—	—
a	0·589	1·486	0·00016	0·005	0·027	0·00009
a	0·579	1·490	0·00015	0·001	0·005	0·00002
a	0·546	1·491	0·00014	0·001	0·004	0·00001
b	0·579	1·490	0·00014	0·001	0·003	0·00001
b	0·546	1·499	0·00015	0·002	0·005	0·00001
b	0·436	1·528	0·00021	0·002	0·005	0·00001

Natriumnitrat.

Untersuchungsmaterial: Präparat Kahlbaum pro analysi. Sieben Beobachtungsreihen. Dauer einer Messungsreihe: etwa 4 Stunden, ein Angriff des Quarzes wurde nicht bemerkt. Temperaturbereich: 316° bis 450°. Smp. 316°.

Tabelle 5.

1	2	3	4	5	6	7
Reihe	λ in μ	A	B	ε	ε_1	ε_2
a	0·671	1·517	0·00022	0·003	0·007	0·00002
	0·589	1·542	0·00026	0·001	0·008	0·00001
b	0·671	1·533	0·00026	0·001	0·003	0·00001
	0·589	1·515	0·00018	0·001	0·003	0·00001
c	0·671	1·512	0·00020	0·002	0·004	0·00001
	0·610	1·505	0·00016	0·002	0·004	0·00001
	0·589	1·522	0·00019	0·001	0·003	0·00001
d	0·579	1·550	0·00026	0·002	0·008	0·00002
	0·546	1·551	0·00025	0·002	0·007	0·00002
e	0·579	1·533	0·00021	0·002	0·006	0·00002
	0·546	1·536	0·00021	0·001	0·004	0·00001
f	0·579	1·511	0·00015	0·002	0·007	0·00002
	0·546	1·510	0·00013	0·002	0·005	0·00001
g	0·579	1·527	0·00019	0·003	0·007	0·00002
	0·546	1·529	0·00017	0·003	0·007	0·00002
	0·436	1·535	0·00017	0·002	0·008	0·00002

Kaliumnitrat.

Untersuchungsmaterial: Präparat Kahlbaum pro analysi. Fünf Beobachtungsreihen. Dauer einer Messungsreihe: 5 bis 6 Stunden. Ein Angriff des Quarzes wurde nicht bemerkt. Temperaturbereich: 340° bis 560°. Smp. 339°.

Tabelle 6.

1	2	3	4	5	6	7
Reihe	λ in μ	A	B	ε	ε_1	ε_2
a	0·671	1·464	0·00015	0·001	0·002	0·00001
	0·610	1·458	0·00012	0·002	0·003	0·00001
	0·589	1·469	0·00013	0·001	0·002	0·00000
b	0·579	1·464	0·00011	0·002	0·003	0·00001
	0·546	1·472	0·00011	0·001	0·003	0·00001
	0·436	1·471	0·00010	0·001	0·002	0·00000
c	0·579	1·475	0·00013	0·001	0·004	0·00001
	0·546	1·483	0·00013	0·002	0·005	0·00001
d	0·579	1·452	0·00007	0·002	0·005	0·00001
	0·546	1·455	0·00006	0·003	0·009	0·00002
	0·436	1·497	0·00012	0·001	0·006	0·00001
e	0·579	1·454	0·00009	0·001	0·002	0·00001
	0·546	1·464	0·00009	0·001	0·002	0·00000

Rubidiumnitrat.

Untersuchungsmaterial: Kahlbaumpräparat nach zweimaligem Umkristallisieren. Spektralanalytische Untersuchung erwies Reinheit des Salzes, die chemische Untersuchung liess einen Gehalt an Cl', SO_4'' und NO_2' nicht erkennen. Vier Beobachtungsreihen. Versuchsdauer einer Messungsreihe: etwa 8 Stunden. Nach dem Versuch zeigte die polierte Oberfläche des Tiegelbodens schwache Korrosion. Temperaturbereich: 320° bis 630°. Smp. 312°.

Tabelle 7.

1	2	3	4	5	6	7
Reihe	λ in μ	A	B	ε	ε_1	ε_2
a	0·671	1·466	0·00015	0·006	0·012	0·00003
	0·589	1·466	0·00013	0·004	0·008	0·00002
	0·579	1·476	0·00016	0·005	0·009	0·00002
	0·546	1·479	0·00016	0·004	0·007	0·00002
b	0·671	1·467	0·00015	0·001	0·002	0·00001
	0·610	1·474	0·00015	0·005	0·008	0·00002
	0·589	1·476	0·00015	0·005	0·007	0·00001
	0·579	1·471	0·00013	0·004	0·007	0·00002
	0·546	1·472	0·00013	0·004	0·008	0·00002
	0·436	1·484	0·00009	0·003	0·007	0·00002
c	0·671	1·457	0·00014	0·006	0·020	0·00004
	0·589	1·470	0·00014	0·005	0·011	0·00003
	0·579	1·479	0·00016	0·003	0·007	0·00002
	0·546	1·481	0·00016	0·003	0·008	0·00002

Tabelle 7 (Fortsetzung).

1	2	3	4	5	6	7
Reihe	λ in μ	A	B	ε	ε_1	ε_2
d	0·671	1·462	0·00015	0·005	0·008	0·00002
	0·610	1·458	0·00013	0·006	0·011	0·00003
	0·589	1·467	0·00014	0·005	0·013	0·00002
	0·579	1·478	0·00015	0·003	0·006	0·00001
	0·546	1·481	0·00015	0·003	0·005	0·00001
	0·436	1·490	0·00015	0·004	0·012	0·00003

Caesiumnitrat.

Untersuchungsmaterial: Kahlbaumpräparat zweimalig umkristallisiert. Spektralanalytische Untersuchung ergab Reinheit des Salzes. Vier Beobachtungsreihen. Dauer einer Messungsreihe: 6 Stunden. Nach dem Versuch war der Boden des Tiegels schwach angegriffen. Temperaturbereich: 420° bis 640°. Smp. 408°.

Tabelle 8.

1	2	3	4	5	6	7
Reihe	λ	A	B	ε	ε_1	ε_2
a	0·671	1·506	0·00015	0·001	0·005	0·00001
	0·589	1·509	0·00015	0·001	0·006	0·00001
	0·579	1·511	0·00015	0·005	0·017	0·00003
	0·546	1·514	0·00015	0·005	0·016	0·00003
b	0·671	1·541	0·00023	0·004	0·010	0·00002
	0·610	1·563	0·00026	0·004	0·012	0·00002
	0·589	1·548	0·00023	0·004	0·009	0·00002
	0·579	1·531	0·00019	0·004	0·011	0·00002
	0·546	1·534	0·00019	0·004	0·010	0·00002
	0·436	1·547	0·00018	0·007	0·022	0·00004
c	0·671	1·559	0·00027	0·003	0·021	0·00004
	0·589	1·574	0·00028	0·001	0·008	0·00002
	0·579	1·567	0·00027	0·002	0·015	0·00003
	0·546	1·573	0·00027	0·003	0·019	0·00004
d	0·671	1·553	0·00025	0·002	0·010	0·00002
	0·610	1·564	0·00027	0·004	0·014	0·00003
	0·589	1·556	0·00024	0·002	0·010	0·00002
	0·579	1·556	0·00024	0·002	0·007	0·00001
	0·546	1·560	0·00024	0·002	0·008	0·00002
	0·436	1·553	0·00017	0·004	0·031	0·00006

Thallonitrat.

Untersuchungsmaterial: Kahlbaumpräparat pro analysi. Zwei Beobachtungsreihen. Dauer einer Messungsreihe 3 Stunden. Die Gasentwicklung begann etwa 80° oberhalb des Schmelzpunktes. Temperaturbereich: 206° bis 335°. Smp. 204°.

Tabelle 9.

1	2	3	4	5	6	7
Reihe	λ	A	B	ε	ε_1	ε_2
a	0·671	1·803	0·00022	0·001	0·002	0·00001
	0·610	1·813	0·00025	0·002	0·006	0·00002
	0·589	1·816	0·00022	0·003	0·007	0·00003
	0·579	1·825	0·00025	0·001	0·004	0·00001
	0·546	1·832	0·00024	0·003	0·007	0·00003
	0·436	1·837	0·00018	0·002	0·005	0·00002
b	0·671	1·804	0·00025	0·001	0·003	0·00001
	0·610	1·805	0·00022	0·002	0·004	0·00001
	0·589	1·810	0·00023	0·001	0·002	0·00001
	0·579	1·813	0·00022	0·002	0·004	0·00002
	0·546	1·819	0·00022	0·002	0·004	0·00001
	0·436	1·846	0·00024	0·002	0·004	0·00002

Silbernitrat.

Untersuchungsmaterial: Silbernitrat pro analysi Merk. Das Salz wurde vor Gebrauch durch Asbest filtriert und umkristallisiert. Nach vorsichtigem Schmelzen gelangte es in wasserklaren Stücken zur Messung. Fünf Beobachtungsreihen. Dauer einer Messungsreihe: etwa 3 Stunden. Eine geringe Zersetzung war während des Schmelzens dauernd zu beobachten, nach Beendigung des Versuches war das Salz von braunen Flittern durchsetzt (Ag_2O). Es wurde in der erkalteten Schmelze etwas NO_2 nachgewiesen. Temperaturbereich: 213° bis 350°. Smp. 209°.

Tabelle 10.

1	2	3	4	5	6	7
Reihe	λ	A	B	ε	ε_1	ε_2
a	0·671	1·726	0·00019	0·002	0·004	0·00001
	0·589	1·714	0·00011	0·005	0·012	0·00004
b	0·671	1·720	0·00016	0·001	0·002	0·00001
	0·610	1·729	0·00017	0·001	0·003	0·00001
	0·589	1·732	0 00017	0·001	0·002	0·00001
	0·579	1·749	0·00022	0·005	0·013	0·00005
	0·546	1·750	0·00020	0·003	0·008	0·00004
	0·436	1·776	0·00019	0·002	0·005	0·00002
c	0·579	1·767	0·00026	0·003	0·009	0·00005
	0·546	1·784	0·00029	0·003	0·009	0·00003
	0·436	1·801	0·00026	0·004	0·013	0·00004
d	0·579	1·715	0·00012	0·002	0·004	0·00002
	0·546	1·721	0·00012	0·001	0·003	0·00001
e	0·579	1·758	0·00025	0·003	0·008	0·00003
	5·546	1·765	0·00024	0·002	0·008	0·00003

Natriumchlorat.

Untersuchungsmaterial: Präparat Merk pro analysi. Vorversuche im Quarztiegel liessen erkennen, dass $NaClO_3$ bei völliger Reinheit bis über 80° über dem Schmelzpunkt unzersetzt bleibt, dass aber schon einzelne Staubteilchen genügen, um eine rasche Zersetzung hervorzurufen. Das Salz wurde in Wasser gelöst, durch ein Porzellanfilter filtriert und nach dem Trocknen vorsichtig geschmolzen. Die glasklaren Schmelzstücke wurden in den innen sorgfältig gereinigten elektrischen Ofen eingebracht. Drei Beobachtungsreihen. Dauer einer Messungsreihe: etwa 3 Stunden. Es gelang dann, das Salz bis auf 350° bis 370° ohne erkennbare Zersetzung zu erhitzen. Bei von Versuch zu Versuch wechselnder Temperatur trat plötzlich, wahrscheinlich hervorgerufen durch von der Ofenwandung abgefallene Eisenoxydpartikel, eine starke Gasentwicklung auf, die die Fortführung der Messungen ausschloss. Quarz wurde nicht angegriffen. Smp. 249° bis 250°.

Tabelle 11.

1	2	3	4	5	6	7
Reihe	λ	A	B	ε	ε_1	ε_2
a	0·671	1·518	0·00022	0·005	0·023	0·00007
	0·610	1·528	0·00024	0·004	0·018	0·00005
	0·589	1·522	0·00021	0·003	0·013	0·00004
	0·579	1·505	0·00016	0·001	0·005	0·00002
	0.546	1·519	0·00019	0·001	0·007	0·00002
	0·436	1·508	0·00015	0·000	0·002	0·00004
b	0·671	1·543	0·00034	0·002	0·006	0·00002
	0·610	1·538	0·00031	0·001	0·005	0·00002
	0·589	1·542	0·00032	0·001	0·005	0·00001
c	0·579	1·527	0·00026	0·001	0·004	0·00001
	0·546	1·528	0·00025	0·001	0·005	0·00001
	0·436	1·572	0·00031	0·002	0·008	0·00003

Silberchlorid.

Untersuchungsmaterial: Die Darstellung des Chlorides erfolgte durch Fällung aus dem Nitrat und Schmelzen nach dem von Richards und Wells[1]) angegebenen Verfahren im Cl—HCl-Strom. Zwei Beobachtungsreihen. Dauer einer Messungsreihe: etwa 5 Stunden. Das Salz war beim Schmelzen hellgelb, bei 600° rot. Das Auftreten von Absorption im sichtbaren Gebiet macht sich dadurch bemerkbar, dass Messungen mit den Wellenlängen 0·546 μ und 0·436 μ nicht ausführbar

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **47**, 122 (1905).

sind. Von 0·579 μ ist nur eine Beobachtung gemacht worden. Eine Zersetzung des Salzes tritt beim Erhitzen nicht ein, jedoch wird der Quarztiegel über 600° langsam angegriffen. Das Absaugen der Schmelze in der früher geschilderten Weise war in diesem Falle nicht ausreichend, da die zurückbleibende, an den Gefässwänden haftende geringe Menge des geschmolzenen Salzes beim Erstarren eine starke Sprengwirkung auf die benetzten Flächen auszuüben vermag. Um dies zu verhindern, wird in den Tiegel bei etwa 650° Kaliumnitrat eingegeben. Infolge der starken Sauerstoffentwicklung des geschmolzenen Kaliumnitrates findet schnell eine Durchmischung der beiden flüssigen Schmelzen statt. Die entstandene Emulsion wird dann abgesaugt und der Prozess bis zur Entfernung des Chlorides wiederholt. Messbereich: 476° bis 656°. Smp. 452°.

Tabelle 12.

1	2	3	4	5	6	7
Reihe	λ	A	B	ε	ε_1	ε_2
a	0·671	2·134	0·00019	0·005	0·017	0·00003
	0·610	2·148	0·00019	0·003	0·017	0·00003
	0·589	2·144	0·00015	0·004	0·033	0·00006
b	0·671	2·158	0·00023	0·005	0·017	0·00003
	0·610	2·142	0·00018	0·002	0·010	0·00002
	0·589	2·113	0·00011	0·001	0·018	0·00003

Natriumwolframat.

Schliesslich wurde der Versuch gemacht, den Brechungsexponenten der Schmelze eines Salzes zu bestimmen, welches der zweiten, auf S. 417 festgesetzten Gruppe von Salzen angehört und wegen seiner korrodierenden Wirkung auf den Quarz nach der bisher ausgeübten Methode nicht untersucht werden kann. Gewählt wurde Natriumwolframat. Man musste hierbei auf die Verwendung eines Tiegels verzichten, dessen durchsichtiger Boden auf seiner Aussenseite die reflektierende Metallschicht trägt, und war gezwungen, dem von Heck angegebenen Verfahren entsprechend, auf die Verwendung von Spiegeln aus Edelmetall — im vorliegenden Fall auf Platin — zurückzugreifen. Das geschmolzene Natriumwolframat zerstört zwar die Politur einer geschliffenen Fläche schnell, greift aber den Quarz nicht so stark an, dass eine schädliche Verunreinigung des Salzes zu befürchten ist.

Benutzt wird ein Tiegel aus undurchsichtigem Quarzglas (Fig. 4) von der Form und Grösse der bisher verwendeten, auf dessen Boden drei kleine Tropfen aus Quarzglas aufgeschmolzen sind. Neben diese

Erhöhungen schmilzt man auf dem Boden kurze Quarzstäbchen fest, und biegt deren obere freie Enden nach innen über die Quarztropfen um. In den Zwischenraum zwischen den Erhöhungen und den Enden der Stäbchen wird eine einseitig spiegelnd geschliffene kreisförmige Platinplatte von 20 mm Durchmesser und 1·1 mm Dicke geschoben, deren Spiegelfläche nach oben gewendet ist. Unter den Enden der Quarzstäbchen bringt man kleine Platinkeile an, welche die Platinplatte auf ihre Unterlage festpressen. Auf den Rand des Tiegels wird eine die Hälfte seines Durchmessers bedeckende halbkreisförmige Quarzplatte mit planer Oberfläche nahezu parallel zu der auf dem Boden angebrachten Platinplatte in der S. 412 beschriebenen Weise aufgeschmolzen und auf ihrer oberen Fläche platiniert.

Fig. 4.

Vorversuche ergaben, dass infolge der Lageänderung des Platinspiegels der Winkel zwischen diesem und dem Halbkreisspiegel mit der Temperatur veränderlich ist. Die Änderung betrug bei zwei ohne Anwesenheit der Schmelze ausgeführten Versuchen 1′ bis 2′, wenn der Ofen von Zimmertemperatur auf 800° erhitzt wurde, und erfolgte im Bereich von 500° bis 800° proportional mit der Temperaturerhöhung. Mehrmaliges Erhitzen und Abkühlen des Ofens zeigte, dass die Temperaturveränderlichkeit des Winkels durch diesen Vorgang nicht beeinflusst wird.

Die Bestimmung der Brechungsexponenten erfolgt unter der Voraussetzung, dass die Änderung des Winkels zwischen Halbkreisspiegel und Platinplatte mit der Temperatur in derselben Weise vor sich geht, wie dies bei den beschriebenen Vorversuchen geschah. Zur Durchführung einer Beobachtungsreihe bringt man den mit der erforderlichen Salzmenge beschickten Tiegel in den Ofen, und bestimmt vor dem eigentlichen Versuch durch wiederholtes Erhitzen des Ofens bis nahe an den Schmelzpunkt des Salzes die Veränderung des Winkels der beiden Spiegel mit der Temperatur. Beim darauffolgenden Schmelzen des Salzes bildet sich das Flüssigkeitsprisma zwischen Oberfläche und Platinspiegel, dessen brechender Winkel etwa 1° beträgt. Seine Grösse ist bestimmt durch die Neigung der Normalen auf dem Halbkreisspiegel,

bezogen auf die Vertikale unter Berücksichtigung des für die betreffende Beobachtungstemperatur geltenden Winkels zwischen Halbkreis und Platinspiegel. Diesen Winkel erhält man durch Extrapolation der vor dem Schmelzen bestimmten Änderung des Winkels mit der Temperatur über dem Schmelzpunkt des Salzes hinaus bis zur jeweiligen Beobachtungstemperatur. Die Messung des Winkels $(x + \varphi)$ erfolgt direkt durch Beobachtung der Autokollimation an dem von Schmelze bedeckten Platinspiegel.

Untersuchungsmaterial: Präparat Kahlbaum pro analysi mit Garantieschein. Zwei Beobachtungsreihen. Für jede Reihe musste infolge der starken Beanspruchung ein neuer Quarztiegel hergestellt werden. Da jeweils nur wenige Brechungsexponenten bestimmt werden konnten, sind die Resultate beider Reihen zusammengefasst und gelangen in Form einer Gleichung für jede Wellenlänge zur Darstellung. Dauer einer Messungsreihe: etwa 16 Stunden. Temperaturbereich: 698° bis 830°. Smp.: 697° bis 698°.

Tabelle 13.

1	2	3	4	5	6	7
Reihe	λ	A	B	ε	ε_1	ε_2
a	0·671	1·733	0·00021	0·007	0·053	0·00007
	0·610	1·758	0·00024	0·006	0·046	0·00006
	0·589	1·786	0·00026	0·007	0·052	0·00007
	0·579	1·743	0·00021	0·004	0·033	0·00004
	0·546	1·745	0·00020	0·007	0·051	0·00007
	0·436	1·696	0·00011	0·004	0·047	0·00006

Die Betrachtung der Tabellen 4 bis 13 zeigt, dass die mittleren Fehler ε_2 der Konstanten B überall kleiner sind, als die mittleren Fehler ε_1 von A und dass infolgedessen in Tabelle 14 die Temperaturkoeffizienten β eine grössere Genauigkeit besitzen, als die Grössen n_τ. Man erkennt in Tabelle 14, dass sämtliche Brechungsexponenten mit steigender Temperatur so abnehmen, dass die Temperaturkoeffizienten für verschiedene Salze verschiedene Werte haben, und für ein und dasselbe Salz von der Wellenlänge abhängen. Die Abnahme der Brechungsexponenten mit zunehmender Temperatur lässt sich zum Teil zurückführen auf die gleichzeitige Abnahme der Dichten s, welche für alle untersuchten Salzschmelzen mit Ausnahme des Natriumchlorats bekannt sind und aus den Messungen von F. M. Jäger[1]), Goodwin

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **101**, 1 (1917).

Tabelle 14.

Salz	λ	Messbereich in Grad	n_t
$LiNO_3$	0·671	266—350	1·432—0·00012 $(t-300)$
	0·610	—	—
	0·589	266—350	1·443—0·00016 $(t-300)$
	0·579	266—412	1·446—0·00015 $(t-300)$
	0·546	266—400	1·450—0·00015 $(t-300)$
	0·436	266—390	1·465—0·00021 $(t-300)$
$NaNO_3$	0·671	316—450	1·439—0·00023 $(t-360)$
	0·610	316—450	1·448—0·00016 $(t-360)$
	0·589	316—450	1·452—0·00020 $(t-360)$
	0·579	316—440	1·458—0·00020 $(t-360)$
	0·546	316—440	1·464—0·00019 $(t-360)$
	0·436	316—420	1·475—0·00017 $(t-360)$
KNO_3	0·671	340—550	1·396—0·00015 $(t-440)$
	0·610	340—550	1·403—0·00012 $(t-440)$
	0·589	340—550	1·409—0·00013 $(t-440)$
	0·579	340—560	1·418—0·00010 $(t-440)$
	0·546	340—560	1·424—0·00010 $(t-440)$
	0·436	340—560	1·431—0·00011 $(t-440)$
$RbNO_3$	0·671	320—601	1·395—0·00015 $(t-480)$
	0·610	320—601	1·399—0·00014 $(t-480)$
	0·589	320—630	1·403—0·00014 $(t-480)$
	0·579	320—626	1·403—0·00015 $(t-480)$
	0·546	320—626	1·408—0·00014 $(t-480)$
	0·436	320—530	1·431—0·00012 $(t-480)$
$CsNO_3$	0·671	420—640	1·422—0·00021 $(t-520)$
	0·610	420—621	1·425—0·00027 $(t-520)$
	0·589	420—640	1·429—0·00021 $(t-520)$
	0·579	420—639	1·430—0·00022 $(t-520)$
	0·546	420—639	1·435—0·00021 $(t-520)$
	0·436	420—601	1·458—0·00017 $(t-520)$
$TlNO_3$	0·671	206—330	1·743—0·00023 $(t-260)$
	0·610	206—330	1·747—0·00023 $(t-260)$
	0·589	206—330	1·753—0·00023 $(t-260)$
	0·579	206—330	1·758—0·00024 $(t-260)$
	0·546	206—335	1·765—0·00023 $(t-260)$
	0·436	206—335	1·787—0·00021 $(t-260)$
$AgNO_3$	0·671	213—350	1·672—0·00017 $(t-300)$
	0·610	213—350	1·677—0·00017 $(t-300)$
	0·589	213—350	1·682—0·00016 $(t-300)$
	0·579	213—350	1·681—0·00019 $(t-300)$
	0·546	213—350	1·688—0·00018 $(t-300)$
	0·436	213—340	1·720—0·00021 $(t-300)$
$NaClO_3$	0·671	260—372	1·444—0·00031 $(t-300)$
	0·610	260—372	1·448—0·00029 $(t-300)$
	0·589	260—372	1·450—0·00029 $(t-300)$
	0·579	260—358	1·454—0·00021 $(t-300)$
	0·546	260—358	1·458—0·00022 $(t-300)$
	0·436	260—358	1·469—0·00024 $(t-300)$

Tabelle 14 (Fortsetzung).

Salz	λ	Messbereich in Grad	n_t
AgCl	0·671	476—656	2·043—0·00021 (t — 500)
	0·610	476—610	2·051—0·00018 (t — 500)
	0·589	476—570	2·063—0·00013 (t — 500)
	0·579	489	2·082
Na_2WO_4	0·671	698—833	1·574—0·00021 (t — 750)
	0·610	698—822	1·580—0·00024 (t — 750)
	0·589	698—833	1·588—0·00026 (t — 750)
	0·579	698—812	1·589—0·00021 (t — 750)
	0·546	698—812	1·595—0·00020 (t — 750)
	0·436	698—790	1·615—0·00011 (t — 750)

und Mailey[1]) und Lorenz und Höchberg[2]) entnommen wurden. Die Beziehung zwischen Dichteänderung und Änderung des Brechungsexponenten folgt nach dem Vorgang von Pulfrich[3]) aus dem Ausdruck für die Molekularrefraktion:

$$R = \frac{M}{s} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \tag{4}$$

welcher als unabhängig von der Temperatur vorausgesetzt wird, während s als Funktion der Temperatur gegeben ist. Die Differentiation nach der Temperatur t liefert:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_s = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \cdot \frac{1}{s} \cdot \frac{ds}{dt}. \tag{5}$$

Die Werte von $\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$[4]) sind für die Wellenlängen 0·671 μ, 0·589 μ, 0·546 μ bei den Temperaturen τ, einer tiefer und einer höher gelegenen berechnet worden und die Resultate mit den beobachteten Werten von β in Tabelle 15 zusammengestellt. Für $LiNO_3$, $NaNO_3$ und KNO_3 sind die Rechnungen zweimal durchgeführt worden, sowohl unter Zugrundelegung der Dichtewerte von F. M. Jäger wie der von Goodwin und Mailey. Die für einen Temperaturbereich von 628° bis 783° bestimmten Dichtewerte von *AgCl* sind rückwärts bis zu den jeweiligen Beobachtungstemperaturen von n extrapoliert werden.

---

[1]) Physik. Rev. **25**, 469 (1907).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **94**, 288 (1916).

[3]) Ann. d. Physik N. F. **45**, 509 (1892).

[4]) Die Ausdrücke $\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$ und das später vorkommende $\left(\frac{dn}{dt}\right)_a$ bedeuten die Anteile an den Temperaturkoeffizienten der Brechungsexponenten, die durch Änderung der Dichte (s) bzw. der Absorption (a) hervorgerufen werden.

Tabelle 15.

t	λ 0·671 μ		λ 0·589 μ		λ 0·546 μ	
	β beob.	$\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$ ber.	β beob.	$\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$ ber.	β beob.	$\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$ ber.
Lithiumnitrat. Dichte nach F. M. Jäger.						
255		— 0·000154		— 0·000160		— 0·000162
300	— 0·00012	— 0·000154	— 0·00016	— 0·000159	— 0·00015	— 0·000162
412		— 0·000152		— 0·000157		— 0·000160
Lithiumnitrat. Dichte nach Goodwin und Mailey.						
255		— 0·000163		— 0·000168		— 0·000172
300	— 0·00012	— 0·000162	— 0·00016	— 0·000167	— 0·00015	— 0·000170
412		— 0·000163		— 0·000166		— 0·000170
Natriumnitrat. Dichte nach F. M. Jäger.						
310		— 0·000184		— 0·000189		— 0·000195
360	— 0·00023	— 0·000181	— 0·00020	— 0·000187	— 0·00019	— 0·000193
440		— 0·000174		— 0·000184		— 0·000191
Natriumnitrat. Dichte nach Goodwin und Mailey.						
310		— 0·000190		— 0·000196		— 0·000202
360	— 0·00023	— 0·000188	— 0·00020	— 0·000194	— 0·00019	— 0·000201
440		— 0·000184		— 0·000192		— 0·000199
Kaliumnitrat. Dichte nach F. M. Jäger.						
336		— 0·000192		— 0·000198		— 0·000204
440	— 0·00015	— 0·000191	— 0·00013	— 0·000199	— 0·00010	— 0·000207
545		— 0·000191		— 0·000200		— 0·000210
Kaliumnitrat. Dichte nach Goodwin und Mailey.						
336		— 0·000185		— 0·000191		— 0·000197
440	— 0·00015	— 0·000184	— 0·00013	— 0·000192	— 0·00010	— 0·000200
545		— 0·000184		— 0·000192		— 0·000202
Rubidiumnitrat. Dichte nach F. M. Jäger.						
325		— 0·000185		— 0·000193		— 0·000194
480	— 0·00015	— 0·000187	— 0·00014	— 0·000192	— 0·00014	— 0·000194
630		— 0·000185		— 0·000192		— 0·000195
Caesiumnitrat. Dichte nach F. M. Jäger.						
421		— 0·000203		— 0·000207		— 0·000210
520	— 0·00021	— 0·000199	— 0·00021	— 0·000204	— 0·00021	— 0·000207
639		— 0·000195		— 0·000199		— 0·000203
Thallonitrat. Dichte nach F. M. Jäger.						
220		— 0·000358		— 0·000364		— 0·000372
260	— 0·00023	— 0·000357	— 0·00023	— 0·000364	— 0·00023	— 0·000372
300		— 0·000356		— 0·000363		— 0·000370

Tabelle 15 (Fortsetzung).

t	λ 0·671 μ		λ 0·589 μ		λ 0·546 μ	
	β beob.	$\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$ ber.	β beob.	$\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$ ber.	β beob.	$\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$ ber.
	Silbernitrat.					
210		— 0·000247		— 0·000252		— 0·000256
300	— 0·00017	— 0·000246	— 0·00016	— 0·000251	— 0·00018	— 0·000254
352		— 0·000246		— 0·000251		— 0·000253
	Natriumwolframat.					
700		— 0·000084		— 0·000087		— 0·000088
750	— 0·00021	— 0·000077	— 0·00026	— 0·000079	— 0·00020	— 0·000080
820		— 0·000067		— 0·000069		— 0·000071
	Silberchlorid.					
	λ 0·671 μ		λ 0·610 μ		λ 0·589 μ	
480		— 0·000307		— 0·000310		— 0·000315
500	— 0·00021	— 0·000306	— 0·00018	— 0·000309	— 0·00013	— 0·000315
656		— 0·000301		— 0·000306		— 0·000316
	Natriumhydroxyd (Heck).					
	λ 0·644 μ		λ 0·589 μ		λ 0·559 μ	
320		— 0·000131		— 0·000132		— 0·000134
400	— 0·00012	— 0·000130	— 0·00009	— 0·000132	— 0·00011	— 0·000133
440		— 0·000130		— 0·000133		— 0·000133
	Kaliumhydroxyd (Heck).					
380		— 0·000131		— 0·000133		— 0·000134
400	— 0·00010	— 0·000131	— 0·00015	— 0·000133	— 0·00013	— 0·000134
440		— 0·000131		— 0·000132		— 0·000133

Es sind ferner die auf $NaOH$ und KOH bezüglichen Werte $\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$ für die Wellenlängen 0·644 μ, 0·589 μ, 0·559 μ auf Grund der optischen Beobachtungen von A. Heck[1]) und der Dichtemessung von Arndt und Ploetz[2]) berechnet worden. Aus dem geringen Unterschied zwischen den berechneten und beobachteten Temperaturkoeffizienten kann man wohl schliessen, dass die in der Einleitung erwähnten Unvollkommenheiten der Apparatur Hecks diese Grössen nicht merklich beeinflusst haben. Die berechneten Werte von $\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$ ändern sich mit der Temperatur so wenig, dass es gestattet ist, beim Vergleich mit den Grössen β lediglich die für die Temperaturen τ geltenden zu benutzen.

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 448 (1926).

Aus der Tabelle 15 ist ersichtlich, dass für alle Salze mit Ausnahme des $Na_2 WO_4$ und für alle Wellenlängen die berechneten Werte von $\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$ kleiner oder höchstens ebenso gross sind als die Beobachteten von β. Die geringen Abweichungen von dieser Gesetzmässigkeit, welche beim $NaNO_3$ für die Wellenlängen 0,671 μ und 0·589 μ und beim $CsNO_3$ für die Wellenlängen 0·589 μ und 0·546 μ auftreten, sind wohl den Unsicherheiten der optischen Beobachtungen und der Dichtebestimmungen zuzuschreiben. Der Ersatz der von F. M. Jäger gemessenen Dichten für die $NaNO_3$-Schmelze durch die von Goodwin und Mailey angegebenen, vermindert diese Diskrepanz. Für die Wellenlängen 0·546 μ ist stets $\left(\frac{dn}{dt}\right)_s < \beta$. Beim $AgCl$ zeigt sich diese Zunahme von β mit abnehmender Wellenlänge besonders deutlich. Nur in wenigen Fällen, zu denen ausser dem Alkalihydroxyden das $LiNO_3$ für alle Wellenlängen zu rechnen ist, kann man demnach die mit steigender Temperatur erfolgende Verminderung der Brechungsexponenten innerhalb der Genauigkeitsgrenzen vollständig erklären durch die gleichzeitige Verminderung der Dichte, während in der Mehrzahl der Fälle, für die Wellenlänge 0·546 μ immer, der Brechungsexponent langsamer abnimmt als die Dichteabnahme erwarten lässt. Das entgegengesetzte Verhalten zeigt das $Na_2 WO_4$, indem bei dieser Salzschmelze der Brechungsexponent mit steigender Temperatur stets stärker abnimmt als es durch die Abnahme der Dichte bedingt ist.

Man kann also von dem Temperaturkoeffizienten eines Brechungsexponenten den durch die Dichteänderung bedingten Anteil abtrennen. Der Rest, welcher bewirkt, dass in der Mehrzahl der Fälle der beobachtete Temperaturkoeffizient β grösser ist, als die aus der zugehörigen Dichteänderung berechnete Grösse $\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$, lässt sich für diese Salze auf eine Absorption zurückführen, welche an der kurzwelligen Seite ausserhalb des betrachteten Gebietes liegt und bei steigender Temperatur sich nach den längeren Wellen zu verschiebt.

Die Lage der in Betracht kommenden Absorption lässt sich aus der Dispersion ermitteln. Die Beziehung zwischen Brechungsexponent und Wellenlänge auf Grund der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsgleichung lässt sich nach Martens[1]) schreiben:

$$n^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2}, \tag{6a}$$

[1]) Ann. d. Physik (4) **6**, 611 (1901; Drude, Lehrbuch der Optik 3. Aufl., S. 363, 1912.

wobei λ die Wellenlänge bedeutet, für welche der Brechungsexponent n gilt, λ', die der Eigenschwingung einer Elektronenart entsprechende Wellenlänge ist, für welche die Substanz Absorption zeigt, m' eine Konstante darstellt. Die Eigenschwingungen weiterer vorhandener Elektronen möge zu der rechten Seite von (6a) ein Glied hinzufügen, welches innerhalb des betrachteten Gebietes konstant bleibt und in m enthalten ist.

Tabelle 16.

	$LiNO_3$		$NaNO_3$		KNO_3		$RbNO_3$	
λ'	0·150		0·250		0·250		0·252	
m	0·4955		1·2670		1·0635		1·5918	
m'	1·4847		0·6890		0·7563		0·0349	
λ	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0·671	1·433	1·435	1·439	1·438	1·396	1·394	1·395	1·395
0·610	—	—	1·448	1·447	1·403	1·404	1·399	1·400
0·589	1·443	1·443	1·452	1·452	1·409	1·409	1·403	1·402
0·579	1·446	1·445	1·458	1·454	1·418	1·412	1·403	1·403
0·546	1·450	1·449	1·464	1·462	1·424	1·421	1·408	1·407
0·436	1·465	1·476	1·475	1·514	1·431	1·480	1·431	1·431

	$CsNO_3$		$TlNO_3$		$AgNO_3$		$NaClO_3$	
λ'	0·202		0·310		0·380		0·180	
m	1·3623		2·5598		2·7437		1·0902	
m'	0·5990		0·3710		0·0508		0·9170	
λ	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0·671	1·422	1·422	1·743	1·741	1·672	1·679	1·444	1·442
0·610	1·425	1·427	1·747	1·749	1·677	1·681	1·448	1·447
0·589	1·429	1·429	1·753	1·753	1·682	1·682	1·450	1·450
0·579	1·430	1·430	1·758	1·755	1·681	1·683	1·454	1·451
0·546	1·435	1·434	1·765	1·773	1·688	1·686	1·458	1·456
0·436	1·458	1·438	1·787	1·819	1·720	1·719	1·469	1·482

λ	Na_2WO_4 $\lambda'' = 1·777$ $m = 2·6531$ $m'' = 1·0562$		$AgCl$ $\lambda' = 0·563$ $m = 4·1421$ $m' = 0·0098$	
	n beob.	n ber.	n beob.	n ber.
0·671	1·574	1·574	2·043	2·043
0·610	1·580	1·585	2·051	2·051
0·589	1·588	1·588	2·063	2·063
0·579	1·589	1·590	—	—
0·546	1·595	1·595	—	—
0·436	1·615	1·607	—	—

Die Gleichung wird angewendet auf die aus Tabelle 14 entnommenen Werte von n_r. Diese lassen sich nach Ausweis der Tabelle 16 innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler durch eine Gleichung

von der Form (6a) darstellen. Wegen der mittleren Fehler von n_r, welche prozentisch auf die Differenz der Brechungsexponenten für zwei Wellenlängen einen grossen Einfluss ausüben, wurden aus den für die Wellenlängen 0·671 μ, 0·589μ, 0·546 μ geltenden Brechungsexponenten Näherungswerte der Konstanten λ', m und m' berechnet, und durch Probieren der Wert von λ' ermittelt, welcher sämtliche Brechungsexponenten am besten darstellt. Die Tabelle 16 enthält unterhalb der Bezeichnung des Salzes die drei Konstanten λ', m und m' und eine Zusammenstellung der beobachteten und der aus der Gleichung berechneten Brechungsexponenten n. Die erheblichen Differenzen beider Werte für die Wellenlänge 0·436 μ gehen auf die Unsicherheit der Messungen zurück infolge der Lichtschwäche dieser Linie. Es zeigt sich, dass die Brechungsexponenten von $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3, $RbNO_3$, $CsNO_3$, $AgNO_3$, $TlNO_3$, $AgCl$ durch die bei den Wellenlängen λ' stattfindenden Absorptionen dargestellt werden.

Wendet man diese Betrachtungen auf die Na_2WO_4-Schmelze an, so findet man eine Absorption bei $\lambda'' = 1·777\ \mu$. Die Dispersionsgleichung lautet in diesem Falle[1]:

$$n^2 = m - \frac{m'' \cdot \lambda^2}{\lambda''^2 - \lambda^2}. \tag{6b}$$

Diese Gleichung stellt unter Benutzung der beigeschriebenen Konstanten sämtliche beobachteten Brechungsexponenten so gut dar (Tabelle 16), dass man aus diesem Verhalten auf das Vorhandensein eines Absorptionsstreifens im ultraroten Spektrum des Na_2WO_4 schliessen kann.

Die Absorptionen von Salzschmelzen sind von Retschinsky[2]) experimentell untersucht worden, welcher fand, dass alle Salze eine Endabsorption auf der Seite der kürzeren Wellen besitzen, und dass die Grenze dieser Absorption mit steigender Temperatur sich nach den grösseren Wellenlängen zu verschiebt. Unter den von ihm benutzten Salzen befinden sich auch die in der vorliegenden Abhandlung verwendeten $NaNO_3$, KNO_3, $AgNO_3$, $AgCl$. Es zeigt sich, dass die aus der Dispersion bestimmten Absorptionen innerhalb der von Retschinsky gefundenen Gebiete liegen. Wenn man annimmt, dass die aus der Dispersion bestimmte Absorption sich mit zunehmender Temperatur in derselben Weise nach dem roten Ende des Spektrums verschiebt, wie das an der langwelligen Grenze des Absorptionsgebietes beobachtet ist, so kann man den von der Absorption bedingten Teil des Temperatur-

[1]) Loc. cit. Martens.

[2]) Ann. d. Physik (4) 27, 100 (1908).

koeffizienten bestimmen. Zunächst ist klar, dass die Annäherung des Absorptionsgebietes den für die Wellenlänge 0·546 μ geltenden Brechungsexponenten stärker beeinflusst, als die den grösseren Wellenlängen zugehörigen Werte, so dass der Temperaturkoeffizient bei 0·546 μ stärker vergrössert wird als die übrigen, eine Erscheinung, die in Tabelle 14 und 15 deutlich hervortritt.

Es lässt sich weiterhin eine quantitative Beziehung zwischen Temperaturkoeffizient und Absorption angeben. Die Dispersionsgleichung (6a)

$$n^2 = m + \frac{m' \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2}$$

liefert durch Differentiation nach der Temperatur

$$n\left(\frac{dn}{dt}\right) = m'\lambda^2 \frac{\lambda'}{(\lambda^2 - \lambda'^2)^2} \cdot \frac{d\lambda'}{dt},$$

oder, wenn man $m'\lambda^2$ durch $(n^2 - m)\ (\lambda^2 - \lambda'^2)$ ersetzt:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_a = \frac{n^2 - m}{n} \frac{\lambda'}{\lambda^2 - \lambda'^2} \cdot \frac{d\lambda'}{dt}. \tag{7}$$

Die Grösse $\frac{d\lambda'}{dt}$ folgt aus den Retschinskyschen Beobachtungen. Diese sind in Form von Kurven mitgeteilt, leider in einem sehr kleinen Masstabe (17 mm entsprechen 500° und etwa 100 $\mu\mu$), aus denen die in Kolumne 2 der Tabelle 17 aufgeführten Werte ermittelt wurden. Die Kolumne 4 enthält die nach Gleichung (7) berechneten Werte von $\left(\frac{dn}{dt}\right)_a$, neben denen in Kolumne 5 die aus der Tabelle 15 entnommenen Grössen $\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$ stehen. Die in Kolumne 6 zusammengestellten Summen $\left(\frac{dn}{dt}\right)_s + \left(\frac{dn}{dt}\right)_a$ stimmen nahe mit den in Kolumne 7 aufgeführten Werten von β überein. Die vorhandenen Abweichungen können entweder auf eine gleichzeitig mit der Verschiebung auftretende Intensitätsänderung des Absorptionsstreifens zurückgehen oder sind wenigstens zum Teil der Ungenauigkeit der zugrunde liegenden optischen Messungen zuzuschreiben.

Bei Silberchlorid ergibt die Summe $\left(\frac{dn}{dt}\right)_s + \left(\frac{dn}{dt}\right)_a$ für die Wellenlänge 0·589 μ einen positiven Temperaturkoeffizienten des Brechungsexponenten, wie er ja an festen Körpern[1]) bekannt ist, während der beobachtete Wert von β negativ ist. Dieser Unterschied ist wahr-

[1]) Loc. cit. Pulfrich.

Tabelle 17.

1	2	3	4	5	6	7
Salz	$\frac{d\lambda'}{dt}$	λ	$\left(\frac{dn}{dt}\right)_a$	$\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$	$\left(\frac{dn}{dt}\right)_a + \left(\frac{dn}{dt}\right)_3$	β
$NaNO_3$	$+6.0 \cdot 10^{-5}$	0.671	$+2.17 \cdot 10^{-5}$	$-1.88 \cdot 10^{-4}$	$-1.66 \cdot 10^{-4}$	$-2.3 \cdot 10^{-4}$
		0.589	$+3.05 \cdot 10^{-5}$	$-1.94 \cdot 10^{-4}$	$-1.64 \cdot 10^{-4}$	$-2.0 \cdot 10^{-4}$
		0.546	$+3.81 \cdot 10^{-5}$	$-2.01 \cdot 10^{-4}$	$-1.63 \cdot 10^{-4}$	$-1.9 \cdot 10^{-4}$
KNO_3	$+6.0 \cdot 10^{-5}$	0.671	$+2.45 \cdot 10^{-5}$	$-1.81 \cdot 10^{-4}$	$-1.59 \cdot 10^{-4}$	$-1.5 \cdot 10^{-4}$
		0.589	$+3.45 \cdot 10^{-5}$	$-1.92 \cdot 10^{-4}$	$-1.57 \cdot 10^{-4}$	$-1.3 \cdot 10^{-4}$
		0.546	$+4.31 \cdot 10^{-5}$	$-2.20 \cdot 10^{-4}$	$-1.57 \cdot 10^{-4}$	$-1.0 \cdot 10^{-4}$
$AgNO_3$	$+2.3 \cdot 10^{-4}$	0.671	$+9.04 \cdot 10^{-6}$	$-2.46 \cdot 10^{-4}$	$-2.31 \cdot 10^{-4}$	$-1.7 \cdot 10^{-4}$
		0.589	$+2.23 \cdot 10^{-5}$	$-2.51 \cdot 10^{-4}$	$-2.28 \cdot 10^{-4}$	$-1.6 \cdot 10^{-4}$
		0.546	$+3.63 \cdot 10^{-5}$	$-2.54 \cdot 10^{-4}$	$-2.18 \cdot 10^{-4}$	$-1.8 \cdot 10^{-4}$
$AgCl$	$+4.5 \cdot 10^{-4}$	0.671	$+2.91 \cdot 10^{-5}$	$-3.06 \cdot 10^{-4}$	$-2.77 \cdot 10^{-4}$	$-2.1 \cdot 10^{-4}$
		0.610	$+1.51 \cdot 10^{-4}$	$-3.10 \cdot 10^{-4}$	$-1.59 \cdot 10^{-4}$	$-1.8 \cdot 10^{-4}$
		0.589	$+4.72 \cdot 10^{-4}$	$-3.15 \cdot 10^{-4}$	$+1.54 \cdot 10^{-4}$	$-1.3 \cdot 10^{-4}$

scheinlich der Beobachtung zur Last zu legen, da die dunkelrot gefärbte Schmelze für das *Na*-Licht nur wenig durchlässig war, so dass Messungen nur in einem kleinen Temperaturbereich oberhalb des Schmelzpunktes vorgenommen werden konnten.

Nachdem nachgewiesen ist, dass die Temperaturkoeffizienten der Brechungsexponenten bei Schmelzen, welche eine Absorption im kurzwelligen Teil des Spektrums besitzen, durch die Veränderung der Dichte und durch die Verschiebung ihrer Absorption mit der Temperatur bestimmt sind, lassen sich auch die am geschmolzenen Na_2WO_4 beobachteten Erscheinungen vollständig erklären. Die Dispersion lässt sich zurückführen auf einen Absorptionsstreifen bei der Wellenlänge 1·777 μ. Die Tatsache, dass der Temperaturkoeffizient β für alle Wellenlängen erheblich kleiner ist als die Grösse $\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$, d. h., dass mit steigender Temperatur der Brechungsexponent schneller abnimmt als die zugehörige Dichteabnahme, zeigt, dass $\left(\frac{dn}{dt}\right)_a$ einen negativen Wert hat. Dies tritt dann ein, wenn mit steigender Temperatur das Absorptionsgebiet nach den grösseren Wellenlängen rückt oder an Intensität abnimmt.

Die Tabelle 18 enthält die aus den beobachteten Brechungsexponenten für die Wellenlängen 0·671 μ, 0·589 μ, 0·546 μ bei drei verschiedenen Temperaturen berechneten Molekularrefraktionen

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{s}.$$

Tabelle 18. Molekularrefraktion.

Salz	t	R 0·671	R 0·589	R 0·546	1	2	3
$LiNO_3$	255	10·15	10·42	10·55			
d = Jäger	300	10·19	10·42	10·56			
	412	10·27	10·41	10·60			
					10·36	—	0·96
$LiNO_3$	255	10·10	10·36	10·49			
d = Goodwin	300	10·07	10·30	10·45			
	412	10·23	10·38	10·56			
$NaNO_3$	310	12·00	12·25	12·51			
d = Jäger	360	11·94	12·23	12·52			
	440	11·84	12·20	12·53			
					12·20	1·84	2·80
$NaNO_3$	310	11·94	12·19	12·45			
d = Goodwin	360	11·89	12·18	12·47			
	440	11·81	12·16	12·49			
KNO_3	336	13·46	13·78	14·10			
d = Jäger	440	13·57	13·97	14·40			
	545	13·69	14·18	14·75			
					13·95	3·59	3·55
KNO_3	336	13·44	13·76	14·08			
d = Goodwin	440	13·53	13·93	14·36			
	545	13·62	14·10	14·67			
$RbNO_3$	325	14·93	15·27	15·46			
	480	15·27	15·53	15·71	15·53	5·17	6·13
	630	15·33	15·81	15·97			
$CsNO_3$	421	18·40	18·71	18·93			
	520	18·39	18·68	18·91	18·68	8·32	9·28
	639	17·51	18·62	19·87			
$TlNO_3$	220	22·2	22·47	22·72			
	260	22·4	22·59	22·85	22·59	12·23	13·19
	300	22·5	22·71	22·97			
$AgNO_3$	210	15·93	16·47	16·61			
	300	16·43	16·63	16·74	16·63	6·27	7·23
	352	16·51	16·72	16·81			
Na_2WO_4	700	25·22	25·81	25·92			
	750	25·19	25·70	25·92	25·70	WO_4'' =	20·1
	820	25·11	25·52	25·91			

Salz	t	0·671	0·610	0·589
$AgCl$	480	15·31	15·38	15·48
	500	15·33	15·41	15·52
	656	15·49	15·60	15·80

Die beobachteten Molekularrefraktionen sind mit grosser Annäherung konstant für die Salzschmelzen ($LiNO_3$, $NaNO_3$), deren Brechungsexponenten mit steigender Temperatur fast ausschliesslich eine durch die gleichzeitige Dichteabnahme bedingte Verminderung zeigen. Nimmt

der Brechungsexponent langsamer ab (KNO_3, $RbNO_3$, $CsNO_3$, $TlNO_3$, $AgNO_3$, $AgCl$), so wächst die Molekularrefraktion mit der Temperatur, während eine Abnahme eintritt, wenn der Brechungsexponent schneller abnimmt (Na_2WO_4), als die Dichteabnahme erwarten lässt. Die Veränderlichkeit der Brechungsexponenten mit der Temperatur ist von der Einwirkung der Absorption und deren Temperaturveränderlichkeit bedingt.

Die Konstanz der Molekularrefraktion der $NaNO_3$-Schmelze tritt auch in den Beobachtungen von A. Heck auf, während die seinerzeit an KNO_3-Schmelzen befundene Abnahme wohl auf die Unvollkommenheiten des Apparates zurückgeht. Die Molekularrefraktion des $NaNO_3$ ist stets grösser als die aus den Atomrefraktionen zusammengesetzte, gleichgültig, ob man die Atomrefraktionen des nicht ionisierten oder des ionisierten Na benutzt, während der von Heck beobachtete Wert zwischen den beiden aus den Atomrefraktionen berechneten Werten lag. Der von G. Meyer und A. Heck gemachte Versuch, aus der Molekularrefraktion auf den Dissoziationsgrad der Schmelze zu schliessen, lässt sich an den vorliegenden Zahlen nicht wiederholen, so dass die Angabe über den Dissoziationsgrad der Schmelze nicht aufrecht erhalten werden kann.

Ein Vergleich der an den Schmelzen erhaltenen Molekularrefraktionen mit den an den festen Salzen bestimmten Werten lässt sich vorläufig nicht durchführen, da nach Retschinsky beim Übergang eines Salzes aus dem festen in den flüssigen Zustand in einigen Fällen (KBr, KCl, KNO_3) eine sprungweise Verschiebung der Absorption nach den längeren Wellen stattfindet, während in anderen Fällen ($AgNO_3$) die Verschiebung der Absorption beim Erhitzen kontinuierlich über den Schmelzpunkt hinweggeht. Mit der sprunghaften Verschiebung der Absorption am Schmelzpunkt ist aber unter allen Umständen gleichzeitig eine diskontinuierliche Änderung des Brechungsexponenten zu erwarten. Auch der kontinuierliche Verlauf der Absorption lässt nicht ohne weiteres auf eine gleichartige Änderung der Brechungsexponenten mit der Temperatur über den Schmelzpunkt hinaus schliessen, da neben dem Einfluss der Absorption auch stets die Änderung der Dichte beim Übergang der beiden Aggregatzustände zu beachten ist.

Ein Vergleich der Molekularrefraktionen im festen und flüssigen Zustand würde ein besonderes Interesse darbieten, da nach K. Fajans[1]) und Joos das Kation eine deformierende Wirkung auf die Elektronenbahnen des Anions ausübt, welche sich in einer Verminderung der Mole-

[1]) Zeitchr. f. Physik **23**, 1 (1924).

kularrefraktion ausdrückt. Derartige Wirkungen sind an Lösungen beobachtet worden, gleichzeitig mit einer Deformation der Elektronenhüllen des Lösungsmittels. Sie wurden bei niederen Temperaturen durchgeführt, bei denen die Wirkung der Absorptionen als verschwindend klein angesehen wurde. Die Untersuchung der Schmelzen in dieser Richtung bietet insofern einfachere Verhältnisse, als hier nur die Wirkungen der Ionen aufeinander in Frage kommen und der Einfluss des Lösungsmittels wegfällt. Da jedoch bei den hohen Temperaturen der Schmelzen die Absorptionen dem sichtbaren Gebiet des Spektrums näher gerückt sind, so erfordert die Lösung dieser Frage die Kenntnis der Absorptionen und der Veränderungen, welche diese durch Temperatursteigerung und Übergang in den flüssigen Zustand erfahren, eine Kenntnis, welche in der erforderlichen Vollständigkeit bis jetzt noch fehlt.

Wenn man den Einfluss der Absorption vernachlässigt und zunächst von einer Deformation der Elektronenbahnen des Anions absieht, so kann man aus den bei diesen Temperaturen gemessenen Molekularrefraktionen näherungsweise die Differenz der Atomrefraktionen derjenigen Metalle bestimmen, welche das Anion NO_3 besitzen. Die Kolumne 1 enthält die für die Wellenlänge 0·589 μ und die Temperatur τ geltenden Molekularrefraktionen, wo für $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3 die Mittelwerte eingesetzt sind. In Kolumne 2 stehen die Differenzen gegen die Molekularrefraktionen des $LiNO_3$. Setzt man die Atomrefraktion des Natriums gleich 2·80[1]), so ergeben sich die in Kolumne 3 aufgeführten Werte der Atomrefraktionen. Am Fuss der Tabelle ist schliesslich noch der Wert für die Molekularrefraktion der Gruppe WO_4 angegeben.

Zusammenfassung.

1. Das von Heck angegebene Verfahren, Brechungsexponenten geschmolzener Salze nach der Methode der Autokollimation zu messen, wurde verbessert, dadurch, dass man die Schmelze in einem thermisch unveränderlichen Quarztiegel untersuchte und die spiegelnde Fläche aus der Schmelze heraus auf die Aussenseite des Tiegels verlegte. Durch Anbringung eines Hilfsspiegels an dem Quarztiegel gelang es, die Lage des unterhalb der Schmelze befindlichen Spiegels auch während deren Anwesenheit festzustellen.

2. Brechungsexponenten wurden gemessen bis zu Temperaturen von 800° für die Schmelzen von $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3, $RbNO_3$, $CsNO_3$, $AgNO_3$, $AgCl$, $TlNO_3$, $NaClO_3$, Na_2WO_4.

[1]) Landolt und Börnstein.

3. Sämtliche Brechungsexponenten, deren Genauigkeit einige Einheiten der dritten Dezimale erreicht, nehmen mit steigender Temperatur in linearer Abhängigkeit mit dieser ab.

4. Nach dem Temperaturkoeffizienten lassen sich die Salzschmelzen in zwei Gruppen teilen, in deren erster ($LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3, $RbNO_3$, $CsNO_3$, $AgNO_3$, $AgCl$, $TlNO_3$) der negative Temperaturkoeffizient kleiner oder höchstens gleich ist der durch die Dichteabnahme bedingten Verminderung des Brechungsexponenten, während in der zweiten Gruppe (Na_2WO_4) die Temperaturkoeffizienten die durch die Dichteänderung bedingte Abnahme des Brechungsexponenten stets übertreffen. Der Unterschied zwischen den Temperaturkoeffizienten und der durch Abnahme der Dichten hervorgerufenen Abnahme des Brechungsexponenten wird auf die Wirkung von Absorptionen zurückgeführt, welche für die erste Gruppe im Ultraviolett, für die zweite Gruppe im Ultrarot liegen. In beiden Spektralgebieten verschieben sich bei Temperaturerhöhung die Absorptionen nach den längeren Wellen und bewirken dadurch in der ersten Gruppe eine Verminderung, in der zweiten eine Vermehrung des negativen Temperaturkoeffizienten.

5. Im ultraroten Spektrum der Na_2WO_4-Schmelze wurde eine Absorption bei 1·777 μ aufgefunden.

6. Neu bestimmt sind Näherungswerte der Atomrefraktionen des *Li*, *K*, *Rb*, *Cs*, *Tl*, *Ag* und der Gruppe WO_4.

Es sei mir zum Schluss gestattet, dem ehemaligen Leiter des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Freiburg i. B., Herrn Prof. Dr. G. Meyer, für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein ständig förderndes Interesse meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Herrn Prof. Dr. G. v. Hevesy danke ich ganz besonders für sein freundliches Entgegenkommen während der Fortführung der Untersuchungen.

Die Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durchgeführt. Die in genügender Menge schwer erhältlichen Nitrate von Rubidium und Caesium stellte die J. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, durch Vermittlung von Herrn Dr. G. Wietzel freundlichst zur Verfügung. Beiden sei für ihre Hilfe bestens gedankt.

Die Aktivierung chemischer Reaktionen durch neutrale Salze.

II. Die Aktivierung der Reaktion der Marmorauflösung durch neutrale Salze (Fortsetzung).

Von

N. Isgarischew und Sophie Schapiro.

(Eingegangen am 8. 11. 27.)

In einer vorhergehenden Untersuchung, die unter derselben Überschrift veröffentlicht wurde[1], haben wir die Grössen einer Reihe Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Marmorauflösung in Essigsäure und Salpetersäure in Gegenwart von Chloriden der verschiedensten Metalle bestimmt. Es wurde dabei vermieden, die mit den Anionen der Säure gleichnamigen Anionen in die Lösung einzuführen.

In der vorstehenden Arbeit wird dagegen die Wirkung von Salzen mit gleichnamigen Anionen auf die Geschwindigkeitskonstanten untersucht, d. h. es wird unter solchen Bedingungen experimentiert, wo wir nach der klassischen Theorie der Lösungen nur eine verlangsamende Wirkung der Salze im Zusammenhang mit der Erniedrigung des Dissoziationsgrades der auflösenden Säuren erwarten könnten.

Als Lösungsmittel wurden Salzsäure und Essigsäure angewendet und die neutralen Salze waren, dementsprechend, Chloride oder Acetate. Alle Versuchsbedingungen waren genau dieselben wie die in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben. Bei Berechnung der Konstanten benutzten wir die Mengen der Kohlensäure, die in bestimmten Zeitabschnitten ausgeschieden wurden.

Die Werte der Konstanten k, die aus den erhaltenen Daten nach der Gleichung

$$k = \frac{2{\cdot}303}{t.F} \lg \frac{C}{c-x}$$

berechnet wurden, sind in den Tabellen 1 und 2 erhalten.

In Tabelle 1 sind die Werte der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit in Salzsäure in anwachsender Reihe nach dem Wirkungsgrad der Chloriden zusammengestellt, wobei in jedem einzelnen

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **138**, 230 (1927).

Falle die Wasserstoffionenkonzentration, vielmehr die Werte p_H angegeben sind, wie sie von uns für jedes Paar Elektrolyte: HCl (0·114 norm.) + Chlorid (1 norm.) gemessen wurden.

Tabelle 1.

	$k = f.10^6$	p_H	Ionenvolumen
$ZnCl_2$	195	0·795	
$MuCl_2$	234	0·754	
HCl	238	1·050	
NH_4Cl . . .	238	0·9272	
$LiCl$	238	0·759	
$MgCl_2$	238	0·771	0·44
$SrCl_2$	238	0·754	0·86
$CoCl_2$	240	0·754	
$NiCl_2$	367	0·754	
KCl	370	0·887	0·79
$BaCl_2$	477	0·780	1·06
$NaCl$	477	0·823	0·51
$AlCl_3$	972	0·795	0·39

Tabelle 2.

	$k = f.10^6$	p_H
CH_3COONH_4 .	111	4·950
CH_3COOK . .	111	4·967
CH_3COONa .	111	4·932
CH_3COOH . .	162	2·567

Die Tabelle 2 enthält die Werte k und p_H für die Reaktion der Marmorauflösung in Essigsäure (0·5 norm.) in Gegenwart von Acetaten (norm.).

Aus der Tabelle 1 ersieht man, dass unter den Chloriden nur das Zinkchlorid und das Manganchlorid die Geschwindigkeit der Auflösungsreaktion in Salzsäure herabdrücken, wie es prinzipiell der klassischen Theorie der Lösungen entspricht, die übrigen Salze aber, im Gegenteil, den Wert der Konstante k vergrössern, also den Vorgang aktivieren. Beim Vergleich der Reihe k mit den entsprechenden p_H-Werten lässt sich die vollständige Abwesenheit von Parallelismus zwischen den beiden Grössenreihen erkennen, d. h. es besteht zwischen ihnen gar kein Zusammenhang. Zwar wächst gleichzeitig bei der Einführung der Salze auch die Azidität des Lösungsmittels oder die Wasserstoffionenkonzentration an (die Werte p_H nehmen ab), was ebenfalls

der klassischen Theorie widerspricht, doch ist die Reihenfolge der Salze, wenn sie nach anwachsenden p_H-Werten geordnet sind, eine andere, als die Reihe der Konstanten k für dieselben Salze. Es wurde auch kein Zusammenhang zwischen den Reihen k und den Ionenvolumen (nach Grimm) festgestellt.

Im Falle von Essigsäure und Acetate fanden wir im Gegenteil, dass die Salze sowohl die Geschwindigkeitskonstante k als auch die p_H-Werte erniedrigen, wie es die klassische Theorie der elektrolytischen Dissoziation fordert.

Von den verschiedenen Folgerungen dieser Theorie erregte, wie bekannt, in letzter Zeit das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz die eifrigste Diskussion, da Ostwald seine Schlüsse mit der Vorstellung verknüpft, dass der Dissoziationsgrad aller Elektrolyte sich beständig mit der Verdünnung der Lösungen steigert.

Bjerrum, Debye und Hückel[1]) sind durch ihre Untersuchungen zu der Ansicht gekommen, dass die Theorie der Verdünnung von Ostwald nicht mit gleichem Recht auf die starken und auf die schwachen Elektrolyte verbreitet werden kann. Während die ersteren bei jeder Verdünnung vollständig dissoziiert sind, geht die Dissoziation der letzteren nur allmählich mit der Verdünnung anwachsend vor.

Von diesem Standpunkte soll man auch erwarten, dass die gleichnamigen Ionen auch keine Möglichkeit haben, die vollständige Dissoziation der starken Säuren zu verändern und ihre Wirkung soll auf andere Weise erklärt werden.

Diese Wirkung vergrössert sehr oft, wie bekannt, die scheinbare Wasserstoffionenkonzentration im Gegensatz zu den Forderungen der klassischen Theorie der Lösungen.

Unsere Versuchsdaten scheinen gerade die Theorie von Debye und Hückel zu bestätigen. In der Tat hat die Einführung von gleichnamigen Anionen im Falle der starken Salzsäure durchaus nicht diejenige Wirkung, die man nach der klassischen Theorie erwarten könnte, noch entspricht diese Wirkung auch nicht den experimentell bestimmten Werten der Wasserstoffionenkonzentration (p_H), sondern wird ein höchst individuelles Verhalten jeder einzelnen Kationen festgestellt, das höchstwahrscheinlich auf deren elektrostatische Wirkung bei der Wechselwirkung von Elektronen im Gange der chemischen Reaktionen zurückzuführen ist.

---

[1]) Debye und Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, Nr. 9, 185 (1923); Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918).

Im Falle der schwachen Essigsäure findet nur eine Abnahme des Wertes der Konstante k und der Wasserstoffionenkonzentration (Erhöhung der p_H) statt, wie es den Forderungen der klassischen Theorie entspricht, wobei für praktisch gleiche Werte der p_H auch die Wirkung der Salze die gleiche ist und in keiner Abhängigkeit von den individuellen Eigenschaften der Kationen steht. Vermutlich ist der Einfluss der p_H auf den Vorgang so bedeutend, dass die individuelle Wirkung der Kationen demgegenüber verschwindend klein erscheint.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Geschwindigkeit der Marmorauflösung in Salzsäure in Gegenwart von Chloriden und in Essigsäure in Gegenwart von Acetaten untersucht.

2. Es wurden die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit berechnet.

3. Es liess sich feststellen, dass die meisten Chloride die Geschwindigkeit der Marmorauflösung in Salzsäure erhöhen ohne jeden Zusammenhang mit den p_H.

4. Die Acetate bewirken eine Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigeit in Essigsäure in Übereinstimmung mit den p_H.

5. Die erhaltenen Resultate stehen im Einklange mit der Theorie der Lösungen von Debye und Hückel.

Moskau, Technische Hochschule. Laboratorium der physikalischen Chemie.

Berichtigung

zu der Arbeit

Katalytischer Zerfall des Ammoniaks

von

Georg-Maria Schwab[1].

1. Seite 165, Zeile 1, nach der Tabelle 1 muss es statt:

„mit den $X_{E\,(\mathrm{Rest})}$ zu vergleichen“

heissen: „mit denen der $X_{u\,(NH_3)}$ zu vergleichen“.

2. Seite 171, Zeile 13 muss es heissen:

$$„n = n_0 + \frac{1}{2}(c_0 - c)“.$$

3. Seite 171, drei Zeilen weiter, muss es heissen:

$$„-\frac{dc}{dt} = k \cdot \frac{c}{\delta n_0 + \varepsilon h_0 + \frac{c_0 - c}{2}(\delta + 3\varepsilon)}“.$$

4. Seite 172, zweiter Absatz von oben, dritte Zeile muss es statt „das dritte Glied“ „das vierte Glied“ heissen. In diesem Absatz sind ferner a und a_0 durch c bzw. c_0 zu ersetzen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **128**, 161 (1927). Auf die hier angeführten Versehen machte mich freundlicherweise Herr Dr. Pohl (Konstanz) aufmerksam, wofür ich ihm bestens danke. *Der Verfasser.*

Bücherschau.

Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien und E. Harms. Band XXI: Anregung der Spektren, Spektroskopische Apparate von Georg Joos und Ernst v. Angerer mit 145 Abbildungen. — Starkeffekt von Johannes Stark mit 19 Abbildungen. XIII + 562 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1927. Preis brosch. M. 47.—, geb. M. 49.—.

Die vorliegende Besprechung richtet sich vor allem an alle die Fachgenossen, die, wie ich, in der klassischen physikalischen Chemie aufgewachsen sind, durch ihr späteres Fachstudium mehr oder weniger bekannt geworden sind mit den modernen Auffassungen über den Atombau, und auch die modernen mathematischen Methoden wenigstens dem Wesen nach kennen. Von diesem Standpunkt aus beurteile ich den von Georg Joos geschriebenen ersten Teil des Bandes über die Anregung der Spektren ausserordentlich hoch. Unter Benutzung der Bohrschen Theorie als Leitfaden der experimentellen Spektroskopie wird in ausserordentlich übersichtlicher und klarer Weise eine Zusammenfassung und Deutung aller experimentell bekannten Tatsachen gegeben. Wenngleich zum Teil von mathematischen Methoden und Anschauungen Gebrauch gemacht wird, die dem physikalischen Chemiker alter Schule nicht ohne weiteres vertraut sein dürften, so wird doch durch den verbindenden Text sowie zahlreiche schematische, pädagogisch sehr gute Figuren das Verständnis auch ohne Eindringen in die mathematische Behandlung ermöglicht. Gerade in dieser meines Erachtens pädagogisch ausgezeichneten Darstellung der Beziehung zwischen den Spektralerscheinungen und den Vorgängen im Atom sehe ich einen Vorzug dieses Werkes, der, wenigstens nach meinen persönlichen Erfahrungen, sich anderswo lange nicht in diesem Masse findet.

Auch der letzte Teil des Bandes, „Starkeffekt“, geschrieben vom Entdecker Johannes Stark selbst, ist in seinem ersten historischen und letzten theoretischen Teil für den physikalischen Chemiker alter Schule durchaus lesbar und ausserordentlich lehrreich, obgleich und vielleicht, weil hier die besonderen theoretischen Anschauungen des Verfassers zur Erklärung mit herangezogen werden. Sehr lehrreich ist dann der Vergleich mit den entsprechenden Ausführungen über den Starkeffekt in dem von Joos geschriebenen Teil.

Von ganz besonderem Interesse war für mich der zweite, von E. v. Angerer geschriebene Teil des Werkes: Über Apparate und Methoden der Spektroskopie, weil ich auf diesem Gebiete einigermassen sachverständig zu sein glaubte. Zu meiner Überraschung habe ich eine ganze Anzahl neuer, mir entgangener Literaturstellen und dementsprechend Tatsachen gefunden, und muss daher auch diesen Teil, soweit er die Spektroskopie als Wellenlängenbestimmung von Spektrallinien betrifft, durchaus loben. Mehr Einwände, teils sachlicher, teils historischer Art, habe ich allerdings gegenüber dem Abschnitt dieses Teils zu machen, in dem die photographische Spektralphotometrie besprochen wird. Bei der enormen Zersplitterung der wissenschaftlichen Literatur ist aber das Übersehen dieser oder jener neueren oder älteren Veröffentlichung nur zu leicht erklärlich, und selbst auf diesem Gebiete, wo ich mich besonders zu Hause fühlte, habe ich Angerer manchen Hinweis auf mir entgangene Literaturstellen zu verdanken. Alles in allem wird auch dieser Abschnitt für uns physikalische Chemiker von grossem Nutzen sein.

Es möge ein kurzes Inhaltsverzeichnis der drei Teile des Bandes folgen: I. Teil. Anregung der Spektren von Georg Joos. Die Bohrsche Theorie als Leitfaden der experimentellen Spektroskopie. Qualitative Anregungsversuche. Breite der Spektrallinien, Leuchtdauer der Atome und Lebenszeit angeregter Zustände, Veränderung der Lage der Linien. Die gebräuchlichsten Lichtquellen. II. Teil. Apparate und Methoden der Spektroskopie von Ernst v. Angerer. Prismenspektroskope, Gitterspektroskope, Interferenzspektroskope. Methoden der Spektroskopie. III. Teil. Starkeffekt von Johannes Stark. Einleitung. Methoden. Der Effekt im Serien- und Bandenspektrum des Wasserstoffs. Allgemeines und Zahlenmaterial über den Effekt bei anderen Elementen. Gesetzmässige Zusammenhänge und Folgerungen. Der Effekt in besonderen Erscheinungsformen. Anwendungen des Effekts. *R. Luther.*

Lebenslinien, eine Selbstbiographie von Wilhelm Ostwald. Dritter Teil: Grossbothen und die Welt, 1905 bis 1927. Klasing & Co., G. m. b. H., Berlin 1927. In Leinen M. 10.50, in Halbleder 15.—.

Den beiden ersten Bänden ist[1]) mit bemerkenswerter Promptheit der dritte gefolgt, der Ostwalds Leben bis zur Gegenwart wiedergibt. Es ist schwer, mit kurzen Worten einen Überblick über seinen Inhalt zu geben: Schilderten die ersten beiden eine ungewöhnlich glänzende Laufbahn, die im ganzen in einheitlicher Folge sich entwickelte, so bringt dieser Band eine Fülle wechselnder Bilder der vielen Arbeitsfelder des Verfassers, auf denen er sich nach Abschluss seiner Leipziger Professorenzeit betätigt hat. Da gibt es Kapitel, die philosophischen Betrachtungen gewidmet sind: „Die Lehre vom Glück und ihre Anwendung", „Grosse Männer und die Schule", „Der energetische Imperativ", Schilderungen eigener Erlebnisse: „Der Austauschprofessor", „Landhaus Energie", „Festliche Tage", dann solche, welche über die mannigfache organisatorische Tätigkeit des Verfassers berichten, „Die Weltsprache", „Der Monistenbund", „Die Brücke", eines behandelt „Weltkrieg und Revolution", zwei die letzte grosse wissenschaftliche Arbeit „Die Farbenlehre" und „Die Schönheit des Gesetzes", und in einem abschliessenden „Strassenlärm und Gartenfriede" klingt das Buch aus.

Das sieht sehr heterogen aus, und doch ist es überall derselbe Gegenstand, der behandelt wird: der Verfasser selbst, dessen starke Persönlichkeit überall in den Vordergrund tritt, sei es, dass er die philosophischen Probleme in origineller Weise angreift, sei es, dass er bei den mannigfachen Zweigen organisatorischer Tätigkeit die Führung übernimmt, sei es, dass er die reichen Ehrungen entgegen nimmt, die ihm von gelehrten Körperschaften zuteil werden, oder die intimeren, die ihm die Familienmitglieder und Freunde etwa zum 60. Geburtstage bereiten, sei es, dass er von hoher Warte aus Menschen und Ereignisse charakterisiert, die ihm entgegentreten (wobei bemerkt sei, dass gerade in diesen Zeichnungen grosser und gelegentlich auch kleinerer Zeitgenossen eine Fundgrube unerschöpflicher Reize des Buches liegt).

Auch die Schreibweise ist überall die gleiche; wo an sich rein philosophische Fragen erörtert werden, findet man die Ergebnisse der Betrachtungen unmittelbar angewandt auf Menschen oder Geschehnisse, nicht zum wenigsten auf die eigenen Handlungen des Verfassers; wo etwa die Verhältnisse der amerikanischen Universitäten geschildert werden oder die verschiedenen Organisationsbestrebungen oder die Ereignisse der grossen Politik, da ist die Schilderung stets durchsetzt von nachdenklichen Betrachtungen.

---

[1]) Angezeigt in Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 481 (1926) und **126**, 153 (1927).

Zwei Kapitel verlangen eine besondere Charakterisierung, die, welche die Farbenlehre und die Schönheit der Gesetzmässigkeit zum Gegenstand haben. Hier berichtet der Verfasser über die einzelnen Phasen, über den Werdegang einer wissenschaftlichen Entdeckung, durch die er systematisch zu seiner Ordnung der Farben und zu seinen Sätzen über Harmonie der Farben und der Formen gelangte. Diese Kapitel sind viel mehr wissenschaftliche Abhandlung als Autobiographie und schildern doch genau so Wesen und Denkweise des Verfassers, wie irgendeines der Kapitel, die von seinen Lebensschicksalen sprechen.

Der Leser auch dieses dritten Bandes wird oftmals mit dem Verfasser nicht einverstanden sein in einer harten Kritik des einen oder dem hohen Lobe eines anderen Gegenstandes. Aber wie er zu all diesem stehen mag, er kann sich unmöglich dem fascinierenden Zauber der Ostwaldschen Gedanken und der Ostwaldschen Sprache entziehen, und er wird mit gleicher Spannung und mit gleicher Freude diesen dritten Band geniessen wie die beiden früheren. *Bodenstein.*

Beihefte der Unterrichtsblätter für Mathematik und Naturwissenschaften. Heft 8. Hochschule und höhere Schule, vier Vorträge, gehalten auf der 28. Hauptversammlung des Vereins zur Förderung des mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts. IV + 80 Seiten. Verlag von Otto Salle in Berlin.

Es ist nicht möglich im Rahmen dieser Besprechung auf jeden der vier Vorträge: Stadtschulrat Dr. Hartnacke-Dresden, Prof. Dr. Böttger-Leipzig, Prof. Dr. Treffz-Dresden und Oberstudiendirektor Kleber-Bautzen, zu dem Verhandlungsthema Hochschule und höhere Schule, einzugehen. Den Lesern dieser Zeitschrift wird das ungemein gründliche und vor allem auf eine breit angelegte Umfrage gestützte Referat von W. Böttger das meiste zu sagen haben. Während die anderen drei Vortragenden jeweils im wesentlichen persönliche, gewiss auf eine umfassende Lehrerfahrung gegründete Meinungen aussprechen, kommen in dem genannten Referat eine grosse Anzahl älterer und jüngerer Dozenten, darunter auch eine Reihe von Nichtnaturwissenschaftlern zum Wort. Der Vortrag von W. Böttger wird wegen seiner wirklich begründeten Schlussfolgerungen eine vorzügliche Grundlage für eine künftige, hoffentlich nicht ausbleibende Diskussion der strittigen Punkte bilden; Referent versucht im folgenden mit wenigen Sätzen einiges aus dem Inhalt anzudeuten, was ihm geeignet erscheint, um der höchst bemerkenswerten Schrift Leser zu werben.

Es scheint unter den Hochschullehrern verschiedenster Richtung jedenfalls darüber ziemliche Einigkeit zu herrschen, dass das gegenwärtig mit dem Reifezeugnis zu den Hochschulen entlassene Schülermaterial für das Studium schlechter vorbereitet ist als früher. Auch sieht man keineswegs etwa den Oberrealschüler als in bevorzugter Weise für das Studium der Naturwissenschaften ausgerüstet an. Nun sagt zwar in der Einleitung Dr. Erich Günther-Dresden, die Vorliebe der meisten Hochschuldozenten für das humanistische Gymnasium erkläre sich daraus, dass die meisten Hochschuldozenten heute noch Humanisten wären. Bedenkt man freilich, dass diese Gelehrten merkwürdigerweise die geistigen Führer in der modernen Entwicklung der Naturwissenschaften gewesen sind, so verliert dieses Argument ein wenig an Bedeutung.

Den hohen Anforderungen des naturwissenschaftlichen Studiums an die Fähigkeit zur selbstlosen, zähen und nicht immer im banalen Sinne interessanten Kleinarbeit, welche für immer die conditio sine qua non des Erfolgs sein wird (Bildungsanstalten werden ja nicht für Genies errichtet), genügen Studierende nicht, die nach den Worten eines Lehrplanentwurfs für Biologie, in psychologischer und philosophischer Durchdringung an die

letzten Probleme des Fachs herangeführt worden sind. Woher das Lehrer- und das Schülermaterial nehmen, um dieser sich selbst gegenstandslos machenden Forderung zu genügen? Der Drehpunkt des ganzen Fragenkomplexes, für den sich Hochschullehrer und Hochschüler nicht genug interessieren können, liegt wohl hierin: Für die Hochschule ist die höhere Schule — diese Bezeichnung ist übrigens im Rahmen des Gegebenen ebenso sinnlos wie sprachlich schlapp — zunächst das, was sie nach ihrer Stellung im Bildungsleben des Staates sein sollte: Mittelschule, also Vorbereitungsanstalt für das Studium. Nur über die daraus sich ergebenden Fragen ist eine Diskussion möglich und nützlich, und es zeigt sich, dass kaum einer der befragten Hochschullehrer den Wunsch ausspricht, es möchte gerade die Ausbildung in seiner Spezialdisziplin wesentlich erweitert werden, da das Studium des Fachs auch auf der Hochschule von den Anfängen her stets noch einmal zu beginnen hat. Unendlich wichtiger als halbes Fachwissen ist für den jungen Studenten, dass er die Muttersprache gründlich beherrscht, dass er richtig rechnen und einigermassen gelernt hat, Vorgetragenes wirklich zu verarbeiten. In dem Bestreben, das Ziel ihrer aufopferungsvollen Arbeit höher als bisher zu stecken, übersehen zweifellos viele Lehrer an höheren Schulen, dass die biologischen Bedingungen des mitteleuropäischen Klimagebiets das grundsätzlich nicht erlauben. Es liegt ja in der Natur der Sache, dass der Schullehrer den Einfluss gerade auf sein bestes Material am ehesten, lange vor der eigentlichen geistigen Reife, verliert. Solche Bestrebungen, so sehr sie menschlich verständlich sein mögen, müssen zu einer schweren Gefahr für die Hochschule werden, die danach trachten müsste, viel mehr als bisher, entscheidenden Einfluss auf die künftige Gestaltung des Unterrichts an den höheren Schulen zu gewinnen. Dieser Einfluss sollte es nach Meinung des Referenten erreichen, dass als Vorbereitungsanstalt für die Universitas Litterarum statt einer Vielzahl von heterogenen Systemen — in nichts spricht sich die Hilflosigkeit deutlicher aus als in dieser kläglichen Zersplitterung! — endlich wieder eine einzige Schulform geschaffen wird, über deren Beschaffenheit im einzelnen zu reden wäre, über deren unmittelbaren Anschluss an das einzig universelle, das humanistische Bildungsideal, kein Zweifel herrschen dürfte. *C. Weygand.*

Leim und Gelatine von Dr. E. Sauer, Sonderabdruck aus Kolloidchem. Technologie, herausgegeben von R. E. Liesegang. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927.

Eine ausserordentlich klare und übersichtliche Darstellung der Gewinnung von Lederleim, Knochenleim und Gelatine liegt hier aus der Feder eines Wissenschaftlers vor, der offenbar Gelegenheit gehabt hat, auch die Praxis dieser Fabrikationszweige gut kennen zu lernen. Neben der Beschreibung der technischen Verfahren werden die wissenschaftlichen Grundlagen dieses Industriezweiges gegeben: Chemie des Glutins in Kürze (weil im Kapitel „Gerberei" der Liesegangschen Technologie von Gerngross sehr modern behandelt), ausführlicher die Kolloidchemie und -physik. Besonders zu begrüssen sind die zahlreichen experimentellen Ergebnisse, die in klaren Kurvenbildern wiedergegeben werden und die sich eng an die technischen Prozesse und deren Material anschliessen; das ist das Material, was der Techniker braucht, um seinen Betrieb wissenschaftlich nach Möglichkeit zu fundieren.

Verfasser entschuldigt seine Kürze bei der Beschreibung der Methoden zur Wertbestimmung des Leims mit dem beschränkten Raum. Es wäre zu wünschen, dass gerade dieses Kapitel bei kommenden Auflagen recht ausführlich behandelt wird, denn ganz besonders an dieser Stelle erwartet man von der Kolloidforschung Aufschluss, Hilfe und Förderung. *A. Kuhn.*

Kunstseide von Dr. O. Faust. Sonderausgabe aus Kolloidchem. Technologie, herausgegeben von E. R. Liesegang. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927.

Es wird hier für den studierenden und fernerstehenden Fachgenossen ein kurzer, aber recht übersichtlicher Abriss der technischen Methoden zur Herstellung der Kunstseide gegeben. Das Buch ist ganz aus der Erfahrung eines Zellulosefachmanns für ein technologisches Buch geschrieben, betont also immer diejenigen Dinge, die dem Techniker wichtig sind. Die wissenschaftlichen Grundlagen und Untersuchungsmethoden sind nur kurz aufgeführt; dafür erhält man einen guten Einblick in die technische Ausgestaltung der Verfahren. *A. Kuhn.*

Lehrbuch der chemisch-technischen Wirtschaftslehre, von Dr.-Ing. Albert Sulfrian. 283 Seiten mit 63 Abbildungen. Ferdinand Enke, Stuttgart 1927. Preis geh. M. 16.50, geb. M. 18.30.

Dieses Lehrbuch soll dem Chemiker, vorzüglich dem jüngeren, die wirtschaftliche Ausbildung vermitteln, deren Aufnahme in den Lehrplan der Hochschulen noch aussteht. Dieses Ziel des Verfassers ist sehr beherzigungswert. Weiss man doch, wieviel Zeit und liebevolle Arbeit auf Verfahren verschwendet wird, die nie den Weg in die Praxis finden, weil sie zu teuer sind, und dabei auch wissenschaftlich unfruchtbar bleiben, weil sie wirtschaftlich gedacht waren. Nicht nur der frei arbeitende Erfinder kann solche Irrwege gehen, sondern auch in grösseren Organisationen ist der Gedankenaustausch zwischen Älteren und Jüngeren, zwischen Laboratorium, Betrieb und Verkauf nicht immer so lebhaft, wie zu wünschen wäre — und immer ist der Rat eines guten Buches willkommen.

Nun besteht freilich bei einem solchen Buche die Gefahr, in Gemeinplätze zu verfallen, und ganz ist ihr der Verfasser nicht entgangen. Doch enthält das Buch viel positives Material, aus allen Teilen der chemischen Technologie und Nachbargebieten zusammengetragen: analytische Vorschriften, Patentbeschreibungen, Notizen über den Werdegang von Erfindungen, Pläne von Anlagen, Apparatbeschreibungen und Abbildungen, Literaturnachweise, Kalkulationsschemen usw. Vielleicht wird mancher Leser nach dem Titel mehr erwarten. Er mag, um ein einfaches Beispiel zu wählen, ein Verfahren im Laboratorium ausgearbeitet haben, in das Filtrieren, Kristallisieren, Schleudern, Eindampfen eingeht. Jetzt will er wissen, was diese Arbeiten im Grossen kosten mögen, welche Anlagekosten, welche Grösse der Gebäude annähernd zu rechnen sind. Auf solche konkrete Fragen wird er keine konkreten Antworten finden. Zugegeben sei, dass sie in der technischen Literatur sehr schwer zu finden sind.

Für seine Zwecke kann das Buch empfohlen werden. Jeder, der es durchblättert, wird interessante und anregende Dinge darin finden. *A. Finkelstein.*

Handbuch der Physik, herausgegeben von H. Geiger und K. Scheel. Band XVII: Elektrotechnik. Bearbeitet von mehreren Fachgenossen, redigiert von W. Westphal. VII + 392 Seiten in 8⁰, mit 360 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1926. Preis geh. M. 31.50, geb. M. 33.60.

Der vorliegende Band behandelt auf dem knappen Raum von noch nicht 400 Seiten ausgewählte Kapitel der Schwachstrom- und der Starkstromtechnik. So ausgezeichnet einzelne Teilartikel auch sind — hierfür bürgen schon die bekannten Namen ihrer Verfasser —, so ist es doch im ganzen nicht recht gelungen, dem Physiker einen geschlossenen Überblick über eines der bedeutendsten Anwendungsgebiete seiner Wissenschaft zu geben. Einige Gebiete der Elektrotechnik vermisst man ganz, wie z. B. zu-

sammenfassende Aufsätze über Erzeugung, Speicherung und Verteilung elektrischer Energie, über elektrische Beleuchtung und Heizung, ferner über technische Elektrochemie (der elektrischen Messtechnik ist ein besonderer Band des Handbuches gewidmet); andere Kapitel haben sichtlich unter dem Streben nach Kürze etwas gelitten. So wird der Aufsatz von Breisig über „Telegraphie und Telephonie auf Leitungen" dem Nichtfachmann auf diesem Gebiete nur schwer verständlich sein; ebenso kann natürlich ein 17 seitiger Artikel über Hochspannungstechnik von Schumann nur einen schwachen Begriff von der Bedeutung dieses umfänglichen Zweiges der Elektrotechnik geben. Kiebitz behandelt ziemlich vollständig, soweit das eben der beschränkte Raum zulässt, in sehr klarer Weise das Gebiet der Hochfrequenztechnik. Einen guten Einblick in die verschiedenen Wirkungen des elektrischen Stromes auf den menschlichen Körper und seine Anwendungen in der Medizin geben die beiden Artikel von Behnken über Röntgentechnik und über Elektromedizin. Zwei Aufsätze von R. und V. Vieweg behandeln Transformatoren, Generatoren und Motoren in der althergebrachten Weise. Die physikalischen Vorgänge in Quecksilberdampfgleichrichtern, deren technische Ausführungsformen und Schaltungen werden von Güntherschulze beschrieben; den Abschluss des Bandes bildet ein Artikel von Fraenkel über „Überströme und Überspannungen", der vielen willkommen sein wird und zeigt, wie die mathematische Theorie auf diesem lange Zeit dunklen Gebiete aufklärend und fördernd gewirkt hat. *W. Ilberg.*

Physikalisch-chemische Grundlagen der chemischen Technologie von Dr. Georg-Maria Schwab. (Aus Chemische Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Binz.) 130 Seiten mit 22 Abbildungen. Otto Spamer, Leipzig 1927. Geh. M. 10.—, geb. M. 12.—.

Verfasser meint: „Was der technische Chemiker von einem kleinen Buche über physikalisch-chemische Technologie verlangt, ist nicht die Schilderung technischer Verfahren unter Hinzufügung der . . . physiko-chemischen Grundlagen. Es wird sich sicherlich lieber zusammenhängend über die ihm notwendige physikalische Chemie unterrichten lassen." In diesem Sinne gibt das Buch eine kurze, teilweise ganz elementare, teilweise aber auch mathematisch vertiefte Darstellung der physikalisch-chemischen Grundbegriffe mit zahlreichen technischen Beispielen. Referent möchte glauben, dass Verfasser das Bedürfnis der Teckniker nach einer so kurzen Darstellung, mit anderen Worten nach einer so oberflächlichen Kenntnis der physikalischen Chemie, überschätzt hat; aber hiervon abgesehen, ist das Buch nur zu loben. Die Darstellung ist von einer ausserordentlichen Klarheit und Durchsichtigkeit, die Sprache vorzüglich, die technischen Beispiele durchgehend korrekt, wenn sie auch kaum mehr als Andeutungen enthalten.

Einteilung: Atom und Molekül, 27 Seiten; Kolloidchemie, 14 Seiten; Aggregatzustände (und Phasenregel), 17 Seiten; Thermodynamik, 27 Seiten; Reaktionsgeschwindigkeit, 17 Seiten; Elektrochemie, 19 Seiten; Photochemie, 5 Seiten; Sachregister.

Man darf vielleicht die Hoffnung aussprechen, dass der Verfasser seine gediegenen wissenschaftlichen und technischen Kenntnisse und seine hervorragende Darstellungsgabe noch in grösseren Werken den Technikern nutzbar machen wird. *A. Finkelstein.*

Sachregister zu Band 126—131.

Jahreszahlen.

1927: Band 126 bis 131.

Autorenregister zu Band 126—131.

Jahreszahlen.

1927: Band 126 bis 131.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig

ZEITSCHRIFT

FÜR

[illegible]YSIKALISCHE CHEMIE

[illegible]CHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

[illegible]

[illegible]

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

[illegible] OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

[illegible] BODENSTEIN UND C. DRUCKER

BAND 1[illegible]

[illegible]

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT [illegible]

[illegible]